Darstellung, Eigenschaften von Spacerpolymeren und Verwendung als Träger für Katalysatoren. Homogene Katalyse mit Titan-IV-Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Werner Doll
aus Stuttgart

1981

Darstellung, Eigenschaften von Spacerpolymeren und Verwendung als Träger für Katalysatoren. Homogene Katalyse mit Titan-IV-Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Werner Doll
aus Stuttgart

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1981

Dekan:	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von September 1978 bis Januar 1981 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer, danke ich für die Stellung des Themas, seine großzügige Unterstützung und das rege Interesse an dieser Arbeit.

Abstract

DOLL, WERNER:

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN VON SPACERPOLYMEREN UND VERWENDUNG ALS TRÄGER FÜR KATALYSATOREN. HOMOGENE KATALYSE MIT TITAN-IV-VERBINDUNGEN

Es werden η^5-$CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen mit verschieden langen, verzweigten, unverzweigten und chiralen Alkoxygruppen dargestellt und ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht. Mit diesen homogenen Katalysatoren wird Acrylnitril polymerisiert. Mit zunehmender Größe des Alkoxy-Liganden nehmen die Molmassen der Polymere von 40 000 bis 120 000 zu.

Eine π-σ-Umlagerung des η^5-Cyclopentadienylrings von $CpTiCl_3$ mit der stufenweisen Koordination von 1 und 4 Dimethylsulfoxid-Molekülen bei Raumtemperatur wird ^{13}C-NMR-spektroskopisch sowie im FIR- und IR-Bereich untersucht. Mit dem σ-Cyclopentadienyl-Titan-Katalysator wird ein Polyacrylnitril mit einer Molmasse von 4 Millionen erhalten. Im Gegensatz dazu wird nur ein Dimethylformamid-Molekül koordiniert, wobei keine π-σ-Umlagerung eintritt, jedoch mit überschüssigem $CpTiCl_3$ Titanocendichlorid entsteht.

Durch Veretherung von chlormethyliertem, vernetztem Polystyrol mit dem Natrium-Salz von Polyoxyethylenen verschiedener Molmassen werden immobilisierte Polymere mit "löslichen" Spacern dargestellt. Die Beladung des Trägerpolymers mit Polyoxyethylen nimmt mit steigender Polyoxyethylen-Molmasse stark ab. Die Spacerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Molmasse wird durch ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen bestimmt.

Bei der Aktivesterkupplung mit einer spacergebundenen Aminosäure, wird eine um eine Größenordnung höhere Reaktionsgeschwindigkeit als am löslichen Polymer gefunden.
Die Verwendung der Spacerpolymere als Katalysatorträger wird am Beispiel der Hydrierung von Pentin-2 mit Palladium-di-Nitrilkomplexen untersucht und mit dem niedermolekularen, dem am löslichen Polymer und dem direkt am festen Träger gebundenen Komplex verglichen.

Für Ursel und Patrick

INHALTSVERZEICHNIS

A.	EINLEITUNG	1
B.	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Titan-IV-Verbindungen als homogene Polymerisationskatalysatoren	5
1.1.	Darstellung von η^5-$CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen	6
1.1.1.	^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der η^5-$CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen	8
1.2.	$\pi - \sigma$-Umwandlung des η^5-Cp-Liganden von $CpTiCl_3$	15
1.2.1.	$\pi - \sigma$-Umwandlung des η^5-Cp-Liganden von $CpTiCl_3$ in DMSO	15
1.2.2.	Das Verhalten von η^5-$CpTiCl_3$ in DMF	20
1.2.3.	Diskussion der Ergebnisse	25
2.	Polymerisationsversuche mit Titan-IV-Verbindungen	26
2.1.	Die Polymerisation von Acrylnitril	26
2.1.1.	Die Fällungspolymerisation von Acrylnitril	27
2.1.2.	Die Lösungspolymerisation von Acrylnitril	28
2.1.3.	Vergleich der Lösungs- und Fällungspolymerisation von Acrylnitril	29
2.1.4.	Die Taktizität von Polymeren	30
2.1.5.	Die Taktizität der dargestellten Polymere	32
2.2.	Weitere Polymerisationsversuche	35
2.2.1.	Diskussion der Ergebnisse	36
3.	Immobilisierte spacerbeladene Polymere als Katalysatorträger	38
3.1.	Beladung des Trägerpolymers mit POE	38
3.1.1.	Diskussion der Ergebnisse	45
3.1.2.	NMR-spektroskopische Untersuchung des Spacerpolymers	48

3.2.	Untersuchungen über die Spacerbeweglichkeit	51
3.2.1.	^{13}C-Relaxationszeitmessungen	51
3.2.1.1.	Vorbemerkungen	51
3.2.1.2.	Ergebnisse und Diskussion	55
3.2.2.	Kinetik der Reaktion eines immobilisierten spacergebundenen Polymerpeptids mit einem Aktivester	61
3.2.2.1.	Vorbemerkungen	61
3.2.2.2.	Kinetische Untersuchung	61
3.2.2.3.	Ergebnisse und Diskussion	65
3.3.	Verwendung der immobilisierten Spacerpolymere als Träger für Hydrierkatalysatoren	67
3.3.1.	Vorbemerkungen	68
3.3.2.	Darstellung der Dinitril-Palladium-Komplexe	70
3.3.2.1.	Darstellung des niedermolekularen di-Benzonitril-Palladium-Komplexes	70
3.3.2.2.	Darstellung des POE-gebundenen di-Benzonitril-Palladium-Komplexes	73
3.3.2.3.	Darstellung des immobilisierten Palladium-Komplexes	76
3.3.2.4.	Darstellung des immobilisierten POE-spacergebundenen Palladium-Komplexes	77
3.3.3.	Hydrierversuche von Pentin-2 mit Palladium-di-Nitril-Komplexen	79
3.3.3.1.	Ergebnisse und Diskussion	80
3.3.3.2.	Selektivität der Palladium-Komplexe	84
3.4.	Verwendung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers als Trägerpolymer für POE-Spacer	86

C.	EXPERIMENTELLER TEIL	88
1.	Allgemeines	88
1.1.	Abkürzungen	88
1.2.	Verwendete Geräte	89
1.3.	Chemikalien und Reagenzien	90
1.4.	Lösungsmittel	91
2.	Analytik	92
2.1.	Bestimmung der Molmassen von PAN	92
2.2.	Durchführung der ^{13}C-Relaxationszeitmessungen	93
2.3.	Bestimmung des Palladiumgehaltes mit Hilfe der Atomabsorption	94
2.4.	Aminosäureanalysen	95
3.	Arbeitsvorschriften	95
3.1.	Darstellung der Titanverbindungen	95
3.1.1.	$CpTiCl_2(OCH_3)$	95
3.1.2.	$CpTiCl_2O(CH_2)_{17}CH_3$	96
3.1.3.	$CpTiCl_2O(CH_2)_{10}OTiCl_2(Cp)$	96
3.1.4.	POE-$CpTiCl_2$	97
3.1.5.	$CpTiCl_2OCH(CH_3)(C_2H_5)$	97
3.1.6.	$CpTiCl_2OCH(C_6H_5)(n\text{-}C_4H_9)$	98
3.1.7.	$CpTiCl_2O$-(-)-Menthyl	98
3.1.8.	σ-$CpTiCl_3$.4 DMSO	99
3.1.9.	$CpTiCl_3$.1 DMSO	99
3.1.10.	$CpTiCl_3$.DMF	99
3.2.	Polymerisationsversuche	101
3.2.1.	Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Polymerisationsversuche	101
3.2.2.	Fällungspolymerisation von Acrylnitril	102
3.2.3.	Lösungspolymerisation von Acrylnitril	102
3.2.4.	Fällungspolymerisation von 1,1-Dichlorethylen	103
3.2.5.	Weitere Polymerisationsversuche	103

3.3.	Darstellung der PS-POE-Spacerpolymere	103
3.3.1.	Aminosäurederivate	106
3.3.1.1.	Veresterung von BOC-Glycin mit PS-POE	106
3.3.1.2.	Durchführung der kinetischen Untersuchungen der Aktivesterkupplung	107
3.4.	Darstellung weiterer Trägerpolymere	108
3.4.1.	Darstellung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers	108
3.4.1.1.	Veresterung des gelösten Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit POE	108
3.4.1.2.	Veresterung des ungelösten Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit POE	109
3.4.2.	Darstellung eines mit 2 % DVB vernetzten Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers	109
3.4.2.1.	Veresterung des vernetzten Copolymers mit POE	110
3.5.	Darstellung der Palladium-di-Nitril-Komplexe	111
3.5.1.	di-Benzonitril-Palladiumdichlorid	111
3.5.2.	Polymergebundene Palladium-di-Nitril-Komplexe	111
3.5.2.1.	Darstellung von Bis-[N,N-di(p-Cyanobenzyl)] 1,ω -di-Amino-POE 3000	111
3.5.2.2.	Darstellung von $[PdCl_2(NC-C_6H_4-CH_2)_2N-]_2$ POE 3000	112
3.5.3.1.	Darstellung von $PS-CH_2-NH-POE\ 3000-NH_2$	113
3.5.3.2.	Darstellung von $PS-CH_2-NH-POE\ 3000-N(CH_2-C_6H_4-CN)_2PdCl_2$-Komplexes	115
3.5.4.1.	Darstellung von $PS-CH_2-CN$	115
3.5.4.2.	Darstellung von $PS-(CH_2-CN)_2PdCl_2$	116
3.6.	Durchführung der Hydrierversuche	116
D.	ZUSAMMENFASSUNG	118
E.	LITERATURVERZEICHNIS	121

A. EINLEITUNG

Katalytische Prozesse spielen eine wichtige Rolle, sowohl in Lebensprozessen als auch in der Technik. Von neueingeführten technologischen Prozessen in der chemischen Industrie basieren etwa 90 % auf der Katalyse[1].

Die gebräuchlichste Einteilung in homogene und heterogene Katalyse wird durch die Einführung immobilisierter homogener Katalysatoren zunehmend verwischt. Eine heterogene Reaktionsführung hat den großen verfahrenstechnischen Vorteil der guten Abtrennbarkeit der Reaktionspartner vom Katalysator. Andererseits wirken sich Diffusionsprobleme, die oft schlechte Reproduzierbarkeit, Oberflächenqualität und die uneinheitliche Teilchengröße negativ aus. Diese Probleme werden durch eine homogene Reaktionsführung umgangen und zugleich oft die Aktivität und Selektivität des Katalysators gesteigert.

Für eine Heterogenisierung von Katalysatoren werden anorganische und organische Trägermaterialien verwendet. Was die Anwendung anorganischer Träger betrifft, sei hier nur auf einen ausführlichen Übersichtsartikel von McKillop und Young[2] hingewiesen.

Seit der Einführung der Peptidsynthese am festen organischen Träger durch R.B. Merrifield[3] (1962), wurde dieses Konzept auch auf folgende Anwendungen in der organischen Chemie übertragen:

a) Ionenaustauscher Prozesse[4]
b) Organische Synthese[5-11]
c) Immobilisierung von Enzymen[12]
d) Katalyse[13-16]
e) Polymere Transferreagentien[17,18].

Über die Vielzahl immobilisierter Katalysatoren für die verschiedensten Anwendungen gibt es umfangreiche Übersichtsartikel[19,20].

Die Immobilisierung homogener Katalysatoren darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß gerade durch die Heterogenisierung die Eigenschaften des aktiven Zentrums verändert werden und sich somit negativ auf die Substratselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit auswirken können[21]. Neue, schwer beherrschbare Faktoren des Trägers kommen ins Spiel, wie der Beladungsgrad, die Porengröße, die Porenstruktur und das Quellverhalten. Andererseits können durch die Immobilisierung Reaktionen der aktiven Katalysatorzentren miteinander, die eine Inaktivierung zur Folge haben, vermieden werden[22].

Um die durch eine Heterogenisierung entstehenden Nachteile unter Beibehaltung einer leichten Abtrennbarkeit zu umgehen, verwendeten E. Bayer und V. Schurig[23,24] lösliche Polymere als Katalysatorträger. Durch den hochmolekularen Liganden können niedermolekulare Produkte durch Membranfiltration vom polymeren Katalysator sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich abgetrennt werden. Außer der Mebmranfiltration ist die Abtrennung des polymeren Katalysators auch auf Grund von Löslichkeitsunterschieden des Polymers und der niedermolekularen Komponenten durch Ausfällen möglich. Synthesen von an löslichen Polymeren gebundenen Katalysatoren, wurden von J. Meyer-Tischler[25], A. Gaede[26], M. Kutubuddin[27] und R. Hengel[28] unternommen.

Eine weitere Möglichkeit, die Vorteile der homogenen mit denen der heterogenen Katalyse zu verbinden, besteht durch die Verwendung unlöslicher Polymere als Katalysatorträger. In diesem Fall muß dann aber gewährleistet sein, daß das Katalysatorzentrum die einer homogenen Reaktion entsprechenden Eigenschaften aufweist. Diese Voraussetzungen erfüllt ein fester Träger, der "lösliche" polymere Seitenketten (Spacer) besitzt, welche das Katalysatorzentrum tragen. Mit zunehmender Spacerlänge entfernt sich das Katalysatorzentrum vom festen Träger und ist damit stärker solvatisiert. Dadurch sollten sich seine Eigenschaften denen des ungebun-

denen gelösten Katalysators nähern[29].
Die aufgeführten Vorteile der an lösliche Polymere gebundenen Katalysatoren wurden auch in der Liquid-Phase-Peptidsynthese erfolgreich angewandt[30]. Durch die Bindung eines Peptids an ein hinreichend langes lösliches Polymer überwiegen die Löslichkeitseigenschaften des Polymers, so daß an sich unlösliche Peptide solubilisiert werden.
Um eine ausreichende Solubilisierung auch längerer Peptide zu gewährleisten, ist eine POE-Molmasse von über 6.000 notwendig[31]. Überträgt man diese Tatsache auf immobilisierte Systeme, so bedeutet dies, daß sehr lange Spacer verwendet werden müssen.

Durch Reaktion von 1,6-Aminohexanol mit chlormethyliertem Polystyrol, stellten erstmals M.A. Tilak und C.S. Hollinden[32] (1968) kurze Spacer am Polystyrol dar, die sie in der Peptidsynthese einsetzten. E. Bayer et al.[33] (1971) synthetisierte ein vernetztes Polystyrol mit n-Hexanol-Seitenketten, an denen ein Hexapeptid aufgebaut wurde. Im Gegensatz zu einem nicht spacergebundenen Peptid wurde dadurch eine bessere Peptidabspaltung durch Amminolyse erzielt. Gegenüber der Peptidsynthese am festen Polystyrol, berichtet J.T. Sparrow[34] von einer dreifach besseren Ausbeute an Peptid bei Verwendung eines Spacers mit einer Kettenlänge von 22-C-Atomen. Eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit steigender Spacerlänge wird bei der Phasentransferkatalyse[35] und bei immobilisierten Kronenethern[36] beobachtet. Kinetische Untersuchungen[37] zeigten, daß sich bei einem über einen Spacer gebundenen immobilisierten Phasentransferkatalysator mit einer Spacerlänge von 22-C-Atome die Reaktionsgeschwindigkeit dem des Löslichen nähert.

S.L. Regen und L. Dulak[38] synthetisierten 1977 erstmals Pfropfcopolymere aus vernetztem Polystyrol und POE-monomethyleter (Molmasse 600) als Cosolvens für die Phasentransferkatalyse. Von S. Yanagida et al.[39] (1979) wurden die gleichen Pfropfcopolymere mit einer POE-Molmasse bis 350

für dieselbe Anwendung dargestellt. A. Warshawsky et al.[40] verwendete POE mit einer Molmasse bis 600 für die Darstellung immobilisierter cyclischer Polyether und bezeichnete diese Copolymere als polymere Kronenether. Die Veretherung von vernetztem Polystyrol mit POE-Ketten mit einer Molmasse über 700 und die Anwendung dieser Polymere als Träger für Metallkatalysatoren, ist in der Literatur nicht beschrieben.

In dieser Arbeit sollen nun Trägerpolymere mit langen Spacern synthetisiert und ihre Eignung als Träger für homogene Katalysatoren untersucht werden.

Der wichtigste Bestandteil in der Katalyse ist jedoch der aktive Metallkomplex. Daher befaßt sich diese Arbeit außerdem mit der Weiterentwicklung von Titan-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation. M. Kutubuddin[27] fand bei löslichen polymergebundenen Titan-IV-Verbindungen eine polymerisationsauslösende Wirkung. Diese polymergebundenen Katalysatoren haben gegenüber niedermolekularen Systemen den Vorteil, daß im entstandenen Polymer keine Katalysatorrückstände mehr nachweisbar sind. Dies ist von großem technischen Interesse, da zum Beispiel für die Reinigung der bei der Ziegler-Natta-Katalyse entstandenen Polymere ein aufwendiger Prozess notwendig ist[41]. Außerdem werden sehr hohe Molmassen mit einer engen Molmassenverteilung erhalten. Bereits in einer vorausgehenden Arbeit[42] ist das Polymerisationsverhalten polymergebundener homogener Titan-IV-Verbindungen und insbesondere die Taktizität der entstandenen Polymere untersucht worden. In Fortführung dieser Arbeit wird nun versucht, die Taktizität der Polymere durch Variation der Liganden der Titanverbindungen zu beeinflussen und homogene mit heterogenisierten Katalysatoren zu vergleichen.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Titan-IV-Verbindungen als homogene Polymerisationskatalysatoren

Das Polymerisationsverhalten von POE-gebundenen Titan-IV-Verbindungen wurde in einer vorausgehenden Arbeit an Methacrylsäuremethylester untersucht[42]. Bei der Lösungspolymerisation lagen die Molmassen zwischen 0.2 und 6 Millionen, die Ausbeuten zwischen 7 und 45 %. Bei der Fällungspolymerisation lagen die Molmassen höher - zwischen 0.3 und 10 Millionen. Die Ausbeuten betrugen dabei 7 bis 90 %. Mit steigender Titankonzentration nehmen die Ausbeuten zu und die Molmassen ab. Dieser Einfluß der Titankonzentration ist bei der Fällungspolymerisation stärker ausgeprägt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Fällungspolymerisation ist zehnmal größer als bei der Lösungspolymerisation.

Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine überwiegend syndiotaktische Struktur der Polymethylmethacrylat-Proben festgestellt. Auf Grund einer Untersuchung mit Hilfe der Differentialthermoanalyse besitzen diese nur eine geringe Kristallinität.
G. Natta et al.[43] untersuchten an 1,3-Pentadien den Einfluß chiraler Katalysatoren auf die Stereoregularität der Polymerisation. Sie verwendeten Aluminiumtrialkyl/Titantetraalkoxid als Katalysatorsystem. Befindet sich das Chiralitätszentrum an einem Liganden des Aluminiumalkyls, so wurde im gebildeten Polymer keine optische Aktivität beobachtet. Im Gegensatz dazu entstand optisch aktives cis-1,4 isotaktisches Polypentadien bei der Verwendung des Aluminiumalkyl/(-)-Titanmenthoxid Systems. Der Einfluß des Liganden auf die Polymerisation mach sich also nur dann bemerkbar, wenn sich das Chiralitätszentrum am Titan befindet. Konjugierte Diene können mit den hier untersuchten Titanverbindungen jedoch nicht polymerisiert werden[42].

Von einer anderen Möglichkeit der Einführung von Chiralitätszentren am Katalysator berichten E. Cesarotti und H.B. Kagan[44]. Sie substituierten den Cyclopentadienylring des Titanocendichlorids mit (-)-Menthol und (+)-Neomenthol. Die katalytische Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch noch nicht untersucht worden. Titanverbindungen des Typs CpCp´TiClR mit dem Asymmetriezentrum am Metall erhielten J. Tirouflet et al.[45] dadurch, daß sie beim Titanocendichlorid einen Cp-Ring alkylierten und einen Chlorliganden substituierten. (-)-Menthoxy-Aluminiumdichlorid ist ebenfalls ein stereospezifischer Katalysator für die kationische Polymerisation von Vinylethern[46].

Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wird im folgenden untersucht, ob durch verschiedene Liganden des Titankomplexes ein Einfluß auf die Polymertaktizität erkennbar ist.

1.1. Darstellung von η^5-$CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen

Die Darstellung erfolgte nach der Reaktionsgleichung

$$CpTiCl_3 + ROH \longrightarrow CpTiCl_2(OR) + HCl \quad (1)$$

Durch den Ligandenaustausch tritt eine deutliche Farbaufhellung von intensiv gelb nach hellgelb auf. Durch den Nachweis des entstehenden HCl-Gases läßt sich die Reaktion verfolgen.

Im einzelnen kamen folgende Darstellungsvarianten zur Anwendung:

A) $CpTiCl_3$ wird ohne Lösungsmittel in einem Überschuß des betreffenden Alkohols gelöst und zum Sieden erhitzt[47].

B) $CpTiCl_3$ wird zusammen mit dem Alkohol in Benzol oder Toluol gelöst und bei Raumtemperatur umgesetzt.

C) Wie Methode B), jedoch unter Erwärmung bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels.

D) $CpTiCl_3$ wird in Petrolether, in dem es nur wenig löslich ist, suspendiert, der Alkohol zugegeben und bei Raumtemperatur umgesetzt. $CpTiCl_2(OR)$ geht dabei in Lösung.

$CpTiCl_2(OR)$ R =	Darstellungs-variante	Smp. ° C	Ausbeute %
$-CH_3$ [47]	A	97	68
$-(CH_2)_{17}CH_3$	B	65-70	70
$-(CH_2)_{10}-OTiCl_2(Cp)$	C	91	24
$-(CH_2-CH_2-O-)_n-TiCl_2(Cp)$ [27,42]	C	56[a]	56[b]
$-CH(CH_3)(C_2H_5)$	B	95	58
$-CH(Phenyl)(n-C_4H_9)$	B	62	52
-(-)-Menthyl	D	93	97

a) Schmelzpunkt des Polymers

b) Durch Atomabsorption ermittelte Beladung des Polymers mit Titan.

Tabelle 1: Darstellungsvarianten und Eigenschaften der $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen

Bei den hier gewählten Darstellungsmethoden wird nur ein Chlorligand des Titankomplexes durch den betreffenden Alkohol ersetzt. Auffallend ist die Schmelzpunktserniedrigung der $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen gegenüber dem $CpTiCl_3$, das bei 210°C schmilzt. Alle Verbindungen sind hellgelb bis orange.

Da bei der Umsetzung von $CpTiCl_3$ mit einem Alkohol nur ein Chlorligand ersetzt wird, können auf diesem Weg die $CpTiCl_2(OR)$-Komplexe nicht an POE gebunden werden. Ein Ausweg ist die Reaktion von POE-ONa mit $CpTiCl_2(OR)$. Mit Hilfe des POE-

di-Natriumsalzes kann auch $CpTiCl_3$ an POE gebunden werden[27,42]. Bei der Reaktion des POE-di-Natriumsalzes mit $CpTiCl_2(OR)$ wurde der ursprüngliche OR-Ligand jedoch abgespalten und war NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar.

1.1.1. ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung der $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen

Alle ^{13}C-Spektren wurden in $CDCl_3$ aufgenommen. Die Signalzuordnung erfolgte, sofern nicht anders angegeben, durch Inkrementberechnungen[48].

Die Verschiebungsdifferenz ΔC_α des C_α-Kohlenstoffs, der über das Sauerstoffatom an das Titan gebunden ist, ergibt sich relativ zur Verschiebung des entsprechenden Alkohols.

Im folgenden sind die ^{13}C-NMR-Spektren abgebildet, sowie die Signalzuordnung der neu dargestellten Verbindungen aufgeführt. Bisher war von diesen Verbindungen nur $CpTiCl_2(OCH)_3$ bekannt.

1.) $CpTiCl_2(OCH_3)$ (1)

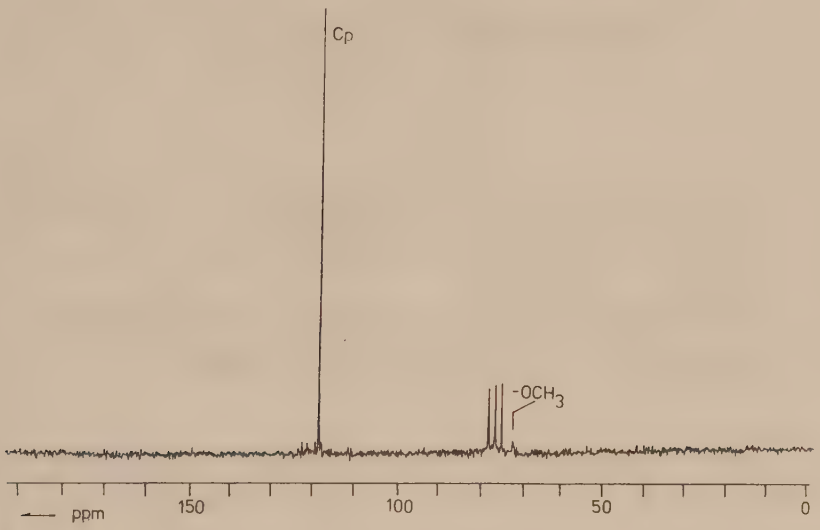


Abbildung 1: ^{13}C-NMR-Spektrum von $CpTiCl_2(OCH_3)$

δ [ppm]	Cp	$-OCH_3$	ΔC_α
Methanol	-	49.00	-
$CpTiCl_2(OCH_3)$	119.53	72.73	23.7

2.) $CpTiCl_2O(CH_2)_{17}CH_3$ (2)

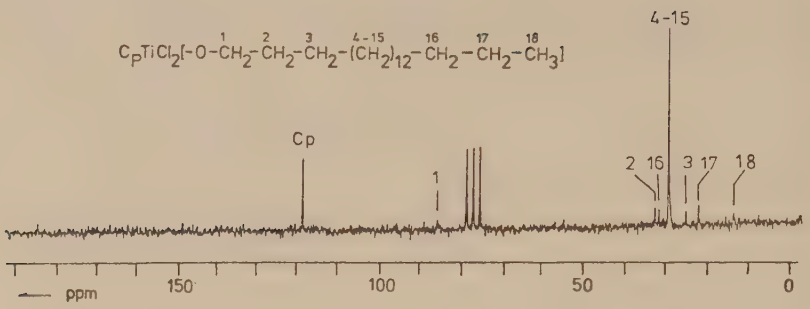


Abbildung 2: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung 2

δ[ppm]	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4/15	C-16	C-17	C-18	ΔC_α
$HO(CH_2)_{17}CH_3$ gef.	-	63.06	32.79	25.68	29.61	31.88	22.61	14.02	-
" ber.	-	63.0	33.2	26.3	30.0	32.5	23.1	14.0	-
$CpTiCl_2O(CH_2)_{17}CH_3$	119.07	85.76	32.85	25.63	29.66	31.91	22.64	14.07	22.7

3.) $CpTiCl_2$-O-$(CH_2)_{10}$-O-$TiCl_2(Cp)$ (3)

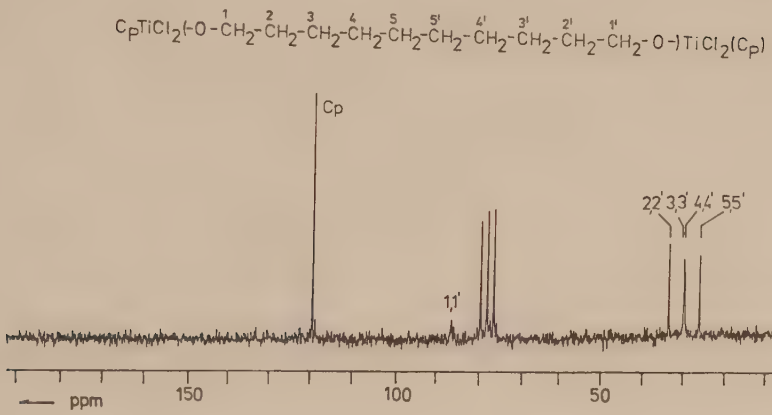


Abbildung 3: ^{13}C-NMR-Spektrum von $CpTiCl_2O(CH_2)_{10}$-$OTiCl_2(Cp)$

δ [ppm]	Cp	C-1,1'	C-2,2'	C-3,3'	C-4,4'	C-5,5'	ΔC_α
$HO(CH_2)_{10}OH$ gef.	-	63.02	33.58	30.62	30.51	26.87	-
" ber.	-	63.0	33.2	30.3	30.0	26.3	-
3	119.13	85.59	32.82	29.24	29.01	25.54	22.6

4.) $CpTiCl_2OCH(C_2H_5)(CH_3)$ (4)

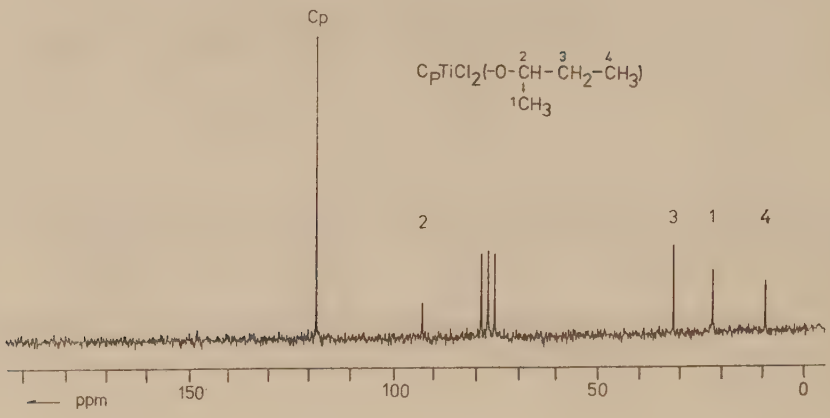


Abbildung 4: ^{13}C-NMR-Spektrum von $CpTiCl_2OCH(C_2H_5)(CH_3)$

δ [ppm]	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	ΔC_α
$HOCH(CH_3)(C_2H_5)$ gef.	-	22.30	68.72	31.60	9.52	-
$HOCH(CH_3)(C_2H_5)$ ber.	-	22.7	74.3	35.4	7.8	-
4	118.82	22.70	93.10	32.05	9.98	24.4

5.) $CpTiCl_2OCH(Phenyl)(n\text{-}C_4H_9)$ (5)

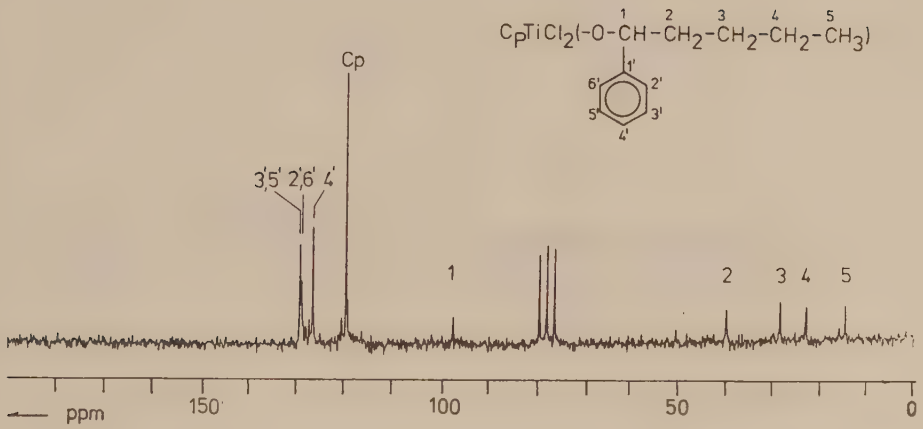


Abbildung 5: ^{13}C-NMR-Spektrum von $CpTiCl_2(Phenyl)(n\text{-}C_4H_9)$

δ[ppm]	Cp	C-5	C-4	C-3	C-2	C-1	C-1'	C-2'/6'	C-3'/5'	C-4'	$\Delta\delta_C$
$HOCH(C_6H_5)(n\text{-}C_4H_9)$ gef.	-	13.79	22.41	27.76	38.60	74.27	144.93	127.09	128.12	125.81	-
" ber.	-	14.0	23.1	25.1	42.2	81.4	148.6	126.5	128.5	126.0	-
5	119.24	13.93	22.35	27.79	39.14	96.67	-	128.35	128.72	126.16	22.3

6.) $CpTiCl_2$(-)-Menthyl (6)

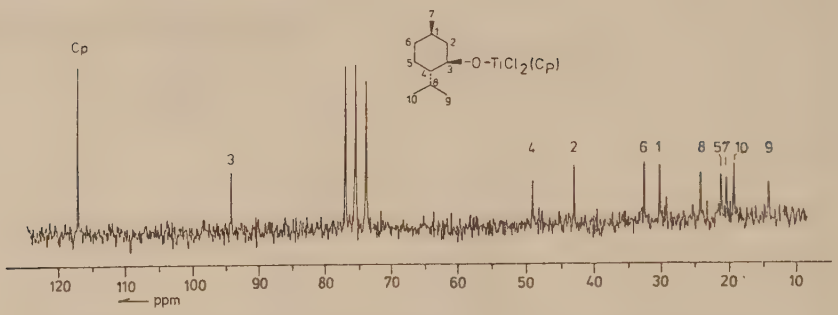


Abbildung 6: ^{13}C-NMR-Spektrum von $CpTiCl_2$(-)-Menthyl

δ [ppm]	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
(-)-Menthol[49]	-	31.60	45.08	71.42	50.09	23.18
6	118.76	31.83	44.51	95.77	50.54	22.78

δ [ppm]	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	ΔC_α
(-)-Menthol[49]	34.56	22.10	25.80	16.07	20.90	-
6	34.05	21.98	25.80	15.73	20.85	24.3

Die C_α -Atome der Liganden werden durch die Bindung an Titan-IV um 22-24 ppm zu tieferem Feld hin verschoben.

1.2. $\pi - \sigma$-Umwandlung des η^5-Cp-Liganden von $CpTiCl_3$

Beim Lösen von $CpTiCl_3$ in DMSO bzw. DMF für die Lösungspolymerisation von Acrylnitril, trat in DMSO ein Farbumschlag von gelb nach orange-rot und in DMF von gelb nach gelborange auf. Dieser Effekt soll im folgenden eingehender untersucht werden.

1.2.1. $\pi - \sigma$-Umwandlung des η^5-Cp-Liganden von $CpTiCl_3$ in DMSO

Suspendiert man $CpTiCl_3$ in DMSO, werden die gelben Kristalle sofort intensiv rot und es tritt unter Erwärmung Lösung ein. Allmählich bildet sich dann ein brauner Niederschlag. Wird Ether zugesetzt, so entsteht ein dunkelbraunes Öl, das langsam erstarrt. Die entstandene amorphe, sehr hygroskopische, dunkelbraune Substanz ist unlöslich in THF, Chloroform, Toluol und Methanol. Die Werte der Elementaranalyse sprechen für die Zusammensetzung $CpTiCl_3 \cdot 4$ DMSO.

Abb. 7 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum, welches im Verlauf einer Stunde nach der Lösung von $CpTiCl_3$ in DMSO-d_6 aufgenommen wurde. In Abb. 8 ist das Spektrum derselben Lösung dargestellt, jedoch zwölf Stunden später aufgenommen.

	Cp	C-1	C-2,5	C-3,4
δ [ppm]	127.514	120.629	132.264	133.374

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen der Signale der ^{13}C-NMR-Spektren der Abb. 7 und 8

Das Signal bei 127.5 ppm ist in Abb. 8 kaum zu erkennen und kann daher dem π-Cp-Ring zugeordnet werden. Die $\pi-\sigma$-Umwandlung des Cp-Liganden erfolgt demnach fast quantitativ.

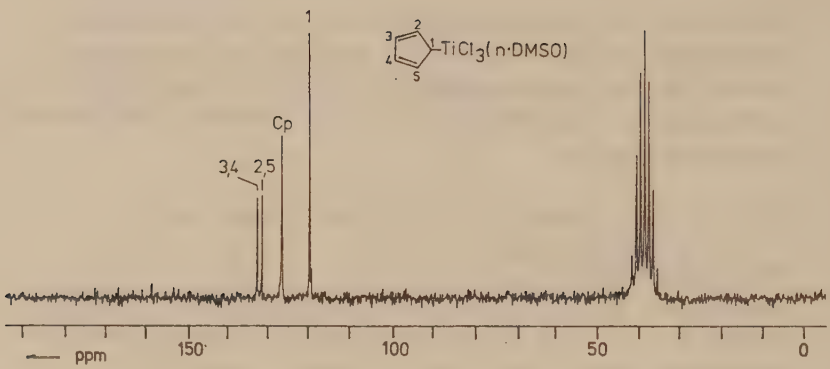


Abbildung 7: ^{13}C-NMR-Spektrum einer Lösung von $CpTiCl_3$ in DMSO-d_6

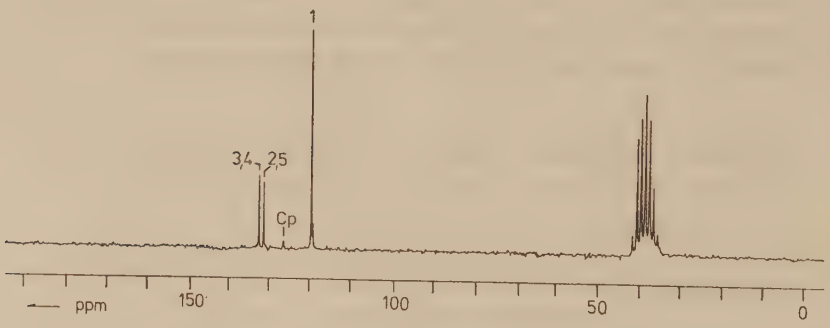


Abbildung 8: ^{13}C-NMR-Spektrum von σ-$CpTiCl_3 \cdot n$ DMSO in DMSO-d_6 bei Raumtemperatur

Die zunächst beobachteten tiefroten Kristalle sollten demnach eine Zwischenstufe sein, die durch Lösen von $CpTiCl_3$ in DMSO nicht faßbar ist. Setzt man degegen trockene $CpTiCl_3$-Kristalle unter Luftausschluß einer DMSO-Atmosphäre aus, so ist nach einer Stunde eine vollständige Rotfärbung zu beobachten, ohne daß zugleich braunes $CpTiCl_3$. 4 DMSO entsteht.

Die getrockenten Kristalle sind dunkelrot und ebenfalls hygroskopisch. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Zusammensetzung $CpTiCl_3$. 1 DMSO. Auf Grund der geringen Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln außer DMSO, konnte das ^{13}C-NMR-Spektrum nur in DMSO aufgenommen werden, wobei zusätzliche DMSO-Moleküle koordiniert werden. Das Spektrum ist identisch mit dem der Abbildung 8. Daher kann nicht entschieden werden, ob ein π- oder σ-gebundener Cp-Ligand vorliegt.
Das FIR-Spektrum (Abb. 9b) der roten Kristalle zeigt jedoch, daß im Vergleich zum $CpTiCl_3$ (Abb. 9a) noch die Ti-Ring-Schwingungen (vgl. Tab. 3) vorhanden sind und hier η^5-gebundenes Cp vorliegt.

	$CpTiCl_3$ $[cm^{-1}]$	Lit.	$CpTiCl_3$ gef. $[cm^{-1}]$	$CpTiCl_3$.1 DMSO gef. $[cm^{-1}]$
$\delta_{Cl\text{-}Ti\text{-}Cl}$	125	55)	124	120
$\delta_{Cl\text{-}Ti\text{-}Cp}$	167	55)	168	166
ν_{as} Ti-Cp	330	56)	328	329
	414	56)	410	410
asym. Ringkipp-schwingung	546	56)	545	-

Tabelle 3: Zuordnung der FIR-Absorptionen der Abb. 9

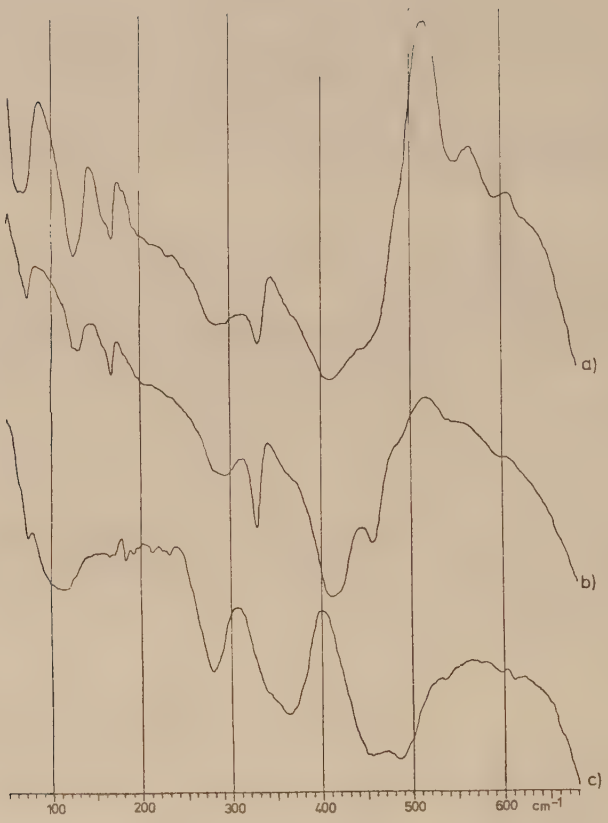


Abbildung 9: FT-FIR-Spektrum von $CpTiCl_3$. 1 DMSO (b) und $CpTiCl_3$. 4 DMSO (c) im Vergleich zum $CpTiCl_3$ (a), in Polyethylen

Im Gegensatz dazu sind beim $CpTiCl_3$. 4 DMSO (Abb. 9 c) die charakteristischen Ti-Ring-Schwingungen nicht mehr erkennbar. Der Cp-Ligand ist demnach nicht mehr über eine π-Bindung an das Titan gebunden.

Im IR-Spektrum von $CpTiCl_3$. 1 DMSO (Abb. 10) ist eine starke Absorption bei 940 cm^{-1} zu erkennen. Sie liegt genau zwischen der S-O- (690-870 cm^{-1}) und S=O-Valenzschwingung (1060-1015 cm^{-1}). Durch die Koordination an das Titan wird also die Bindungsordnung der S=O-Bindung erniedrigt. Die Ringschwingungen sind gegenüber $CpTiCl_3$ zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Das IR-Spektrum von σ - $CpTiCl_3$. 4 DMSO ist identisch mit dem von $CpTiCl_3$. 1 DMSO (Abb. 10).

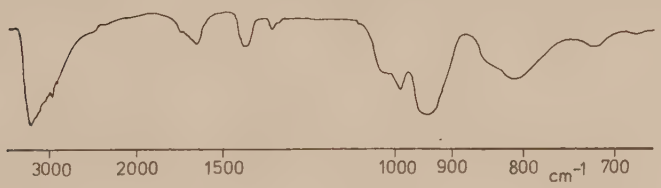


Abbildung 10: IR-Spektrum von $CpTiCl_3$. n DMSO mit n = 1 und 4, in KBr

	$CpTiCl_3$ [48,50,51]	$CpTiCl_3$.n DMSO
ν_s C-H in-plane-stretch	3086	2950
ν_s C-C in-plane skelett stretch	1439	1420
ν_{as} C-C "	1361	1316
δ_{as} C-H in-plane	1026	995
ν S-O	690-870	943
$\nu_{S=O}$	1060-1015	
δ_s C-H out-of-plane	820	826

Tabelle 4: Bandenzuordnung des IR-Spektrums (Abb. 10) von $CpTiCl_3$. n DMSO

1.2.2. Das Verhalten von η^5-$CpTiCl_3$ in DMF

$CpTiCl_3$ löst sich in DMF unter starker Erwärmung und intensiver Rotfärbung. Engt man die Lösung nach vierstündiger Reaktion im Vakuum bei 40° C ein und gibt zu der kalten Lösung wenig Methanol, so fallen braun-orangee Kristalle der Verbindung 8 aus. In Chloroform entsteht eine rote Lösung, deren ^{13}C-NMR-Spektrum Abb. 11 a zeigt. Der Bereich um 120 ppm ist gespreizt dargestellt. Wird die Lösung erst nach drei Tagen analog aufgearbeitet, bilden sich in geringer Ausbeute dunkelrote glänzende Kristalle der Verbindung 9, die aus wenig Chloroform umkristallisierbar sind. Das ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 11b) ist identisch mit dem von Cp_2TiCl_2.

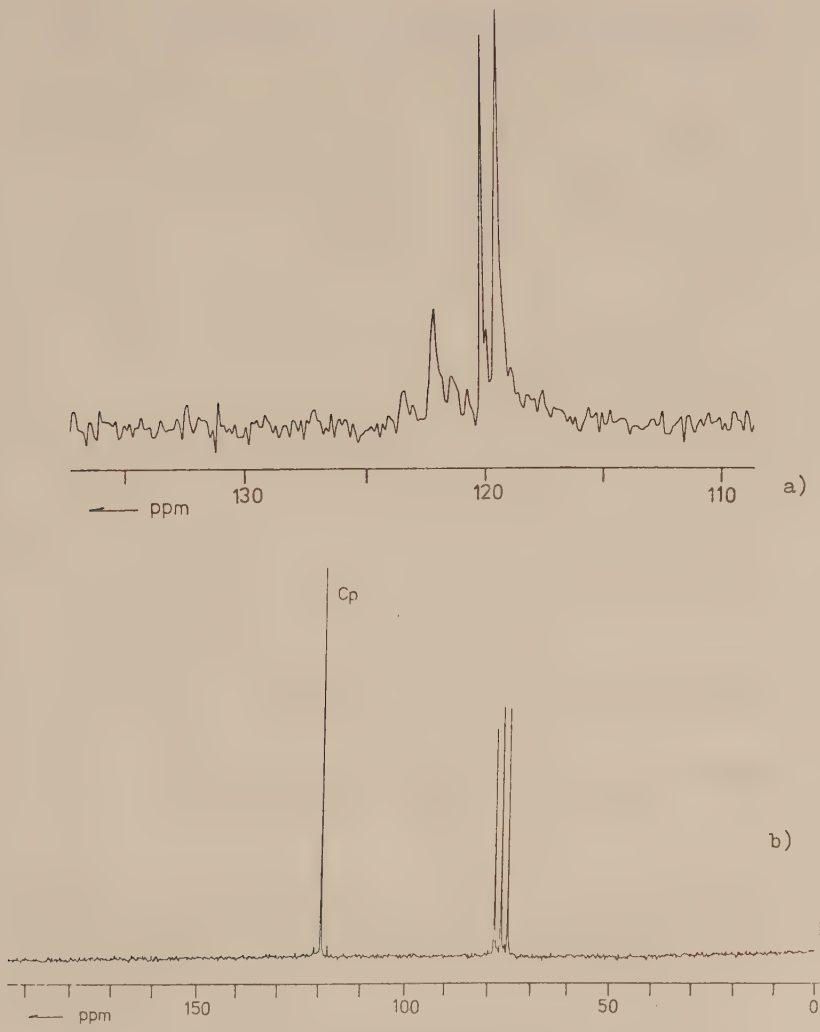


Abbildung 11: ^{13}C-NMR-Spektrun in $CDCl_3$ von $CpTiCl_3$ + DMF nach einer Reaktionsdauer von vier Stunden a) und drei Tagen b)

Gibt man zu festem $CpTiCl_3$ wenig DMF und entfernt dieses sofort wieder, so bilden sich rote Kristalle, die nach dem Trocknen im Vakuum eine gelborange Färbung annehmen. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Zusammensetzung von 7 zu $CpTiCl_3$. 1 DMF. In Chloroform fällt ein voluminöser Niederschlag aus, so daß kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. In Tab. 5 sind die Daten der Verbindungen 7 bis 9 im Vergleich zum Titanocendichlorid aufgeführt.

Verbindung	C %	H %	Cl %	N %	Smp. [° C]	Ausbeute [g] a)
$CpTiCl_3$. 1 DMF ber.	32.86	4.14	36.37	4.79		
7	32.28	4.02	36.06	3.57	73	1.8
8	34.15	3.82	34.88	0.29	85-90	0.8
9	46.14	3.86	28.65	-	ab 290 Zers.	0.3
Cp_2TiCl_2 ber.	48.24	4.05	28.40	-	288 bzw. ab 280 Zers. [57]	

a) bezogen auf 2.2 g (1 mMol) eingesetztes $CpTiCl_3$

Tabelle 5: Daten der Titanverbindungen 7 bis 9 im Vergleich zum Titanocendichlorid

Aus Tab. 5 ist ersichtlich, daß sich die Zusammensetzung der aus DMF isolierten Komplexe 7 bis 9 mit steigender Reaktionsdauer derjenigen des Titanocendichlorids nähert und gleichzeitig der Anteil der isolierbaren Kristalle abnimmt. Durch die Behandlung der Verbindung 8 mit Methanol bei der Aufarbeitung, wird der DMF-Ligand fast völlig verdrängt, wie der geringe Stickstoffgehalt zeigt.

Ob die Bildung des DMF-Komplexes mit einer π-σ-Umlagerung des Cp-Liganden verbunden ist, läßt sich aus dem NMR-Spektrum

(Abb. 11 a) nicht entscheiden. Das Auftreten einer Multiplettstruktur im Bereich der Cp-Kohlenstoffatome deutet jedoch eine Umorientierung des Cp-Liganden an.

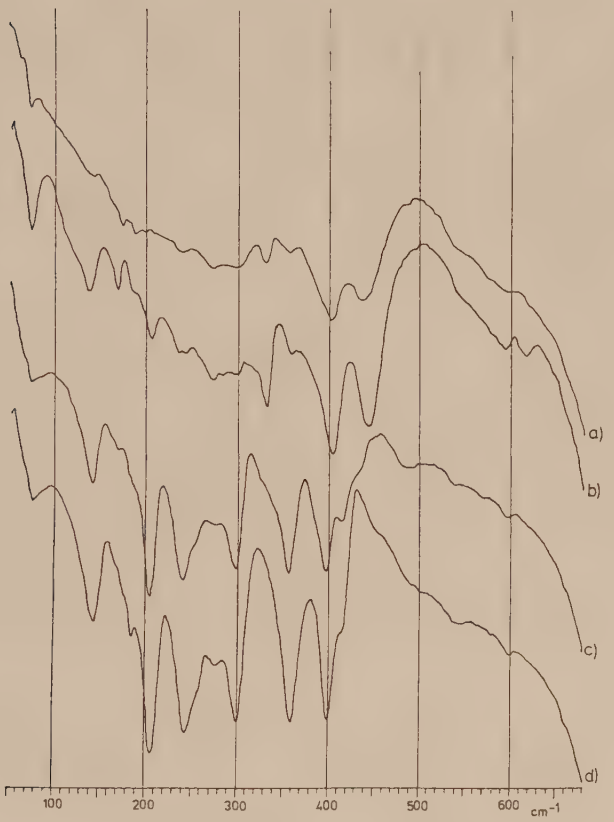


Abbildung 12: FT-FIR-Spektren der Verbindungen 7 (a), 8 (b), 9 (c) und von Cp_2TiCl_2 (d) in Polyethylen.

In den FIR-Spektren (Abb. 12) ist erkennbar, daß sich die Bandenlagen des $CpTiCl_3$ bei längerer Reaktionsdauer mit DMF denen des Titanocendichlorids (Abb. 12 d) nähern und bei Verbindung 9 (Abb. 12 c) schließlich damit identisch sind.

	Rasse	$CpTiCl_2$ [52]	$CpTiCl_2$ (Abb. 12d)	9 (Abb. 12c)
ν_s Ti-Cp	A_1	359	359	358
ν_{as} Ti-Cp	B_1	413	415	415
$\nu_{s/as}$ Ti-C-	A_1/B_1	400	400	398
$\varkappa$ Ti-Cp	A_1/B_1	245	245	240
$\varkappa$ Ti-Cp	A_2/B_2	300	300	298
δ_s Cl-Ti-Cl	A_1	143	142	141
δ_{as} Cl-Ti-Cl	B_1	207	206	205
$\delta_{s/as}$ Cp-Ti-Cp	A_1/B_2	184	183	182

Tabelle 6: Bandenzuordnung der FIR-Spektren von Abb. 12 in cm^{-1}

Im IR-Spektrum (Abb. 13) von $CpTiCl_3$. DMF (7) ist die Koordination von DMF an der Carbonylbande deutlich zu erkennen.

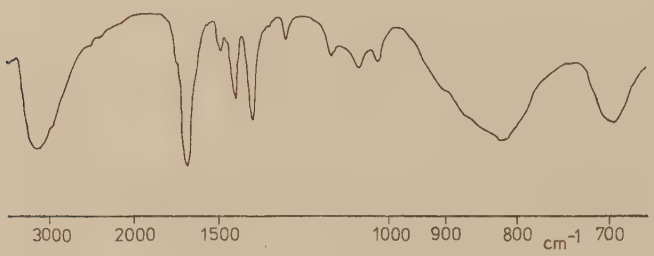


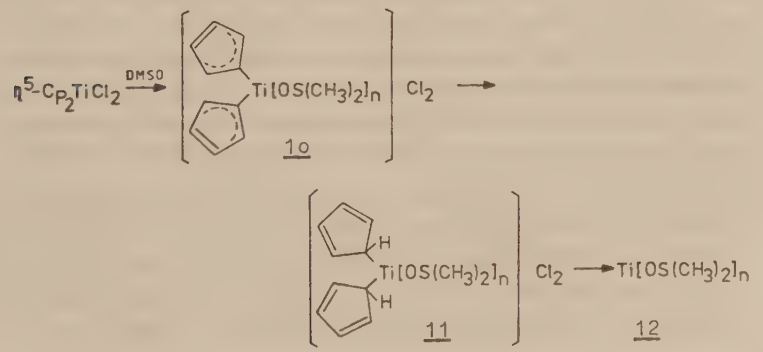
Abbildung 13: IR-Spektrum von $CpTiCl_3$.DMF (7) in KBr

	$CpTiCl_3$. DMF (7)	Cp_2TiCl_2 [51]
ν_s C-C in-plane-skelett stretch	1433	1445
δ_{as} C-H in-plane	1020	1028
δ_s C-H out-of-plane	820	820
ν_s C=O	1670	-
δ_s $-CH_3$	1360	-

Tabelle 7: Bandenzuordnung des IR-Spektrums $CpTiCl_3$.DMF (7) (Abb. 13) in cm^{-1}

1.2.3. Diskussion der Ergebnisse

M. Tsutsui und E. Hudman[53] berichteten 1972 über eine irreversible π- σ -Umwandlung der Cp-Liganden des Titanocendichlorids in DMSO nach sechs Stunden Reaktionsdauer bei 70° C. Als Endprodukt erhalten sie ein amorphes braunes Pulver der Zusammensetzung $Cp_2TiCl_2.(DMSO)_n$ mit $n \sim 4$ (die Werte der Elementaranalyse waren nicht exakt reproduzierbar). Die π - σ -Umwandlung des Cp-Liganden wird wie folgt gedeutet[54]:



Demnach bildet sich durch die Koordination von DMSO an das Titanocendichlorid zuerst ein η^3-Cp-Komplex 10 der anschließend in den σ-Komplex 11 übergeht. Schließlich soll ein Cp freier Titan-DMSO-Komplex 12 entstehen.
Bei den hier untersuchten $CpTiCl_3$-DMSO-Komplexen erfolgt die π-σ-Umwandlung in DMSO bei Raumtemperatur. Allein durch die Koordination von nur einem DMSO-Liganden wird noch keine π-σ-Umwandlung eingeleitet. Erst durch Koordination von vier DMSO-Liganden werden die Bindungsverhältnisse des Cp-Liganden verändert. Dies stimmt auch mit dem Befund des $CpTiCl_3$.DMF-Komplexes überein. Da hier nicht mehr als ein DMF-Ligand koordiniert wird, sollte auch keine π-σ-Umlagerung eintreten, was auch beobachtet wird. Der DMF-Ligand scheint jedoch die Titan-Ring-Bindung so zu schwächen, daß überschüssiges $CpTiCl_3$ mit dem Cp-Ring in geringer Ausbeute zum Titanocendichlorid reagieren kann.

2. Polymerisationsversuche mit Titan-IV-Verbindungen

Die vorstehend beschriebenen Titan-IV-Komplexe wurden als homogene Polymerisationskatalysatoren verwendet und die Eignung bei verschiedenen Monomeren untersucht.

2.1. Die Polymerisation von Acrylnitril

Die Polymerisation von Acrylnitril gelingt radikalisch oder anionisch[58]. Technische Bedeutung besitzt vor allem die radikalische Fällungspolymerisation aus wässriger Lösung. Zunehmendes Interesse gewinnt die Lösungspolymerisation, weil dadurch unmittelbar verspinnbare Lösungen entstehen, ohne das feste Polymer isolieren zu müssen[59].

Hier soll nun mit den oben dargestellten $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen die Polymerisation von Acrylnitril in Toluol bezüglich der Taktizität der Polymeren untersucht werden. Da Polyacrylnitril in Toluol unlöslich ist, wird auch eine Lösungspolymerisation in DMSO und DMF durchgeführt.

2.1.1. Die Fällungspolymerisation von Acrylnitril

Alle Polymerisationsversuche wurden unter Luftausschluß und unter gleichen Bedingungen durchgeführt. In Tab. 8 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Titanverbindungen zusammengefaßt.

Versuch Nr.	Katalysator $CpTiCl_2(OR)$, R=	Ausbeute %	Molmasse[a] x 10^6
1	$-CH_3$	3.7	0.041
2	$-(CH_2)_{10}OTiCl_2(Cp)$	4.5	0.059
3	$-(CH_2)_{17}CH_3$	5.5	0.064
4	$-CH(CH_3)(C_2H_5)$	7.0	0.074
5	$-CH(C_6H_5)(n\text{-}C_4H_9)$	22.3	0.119
6	-(-)-Menthyl	5.2	0.045
	-POE 3000-$TiCl_2(Cp)$	2.5-7.5	M_w 1.0[b) 27]

a) Viskositätsmittel M_η

b) Gewichtsmittel M_w

Tabelle 8: Ergebnisse der Polymerisation von Acrylnitril mit $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen

Mit steigender Kettenlänge und Verzweigung des Restes R am Titan, nehmen die Ausbeuten und die Molmassen zu. Letztere erreichen jedoch nicht die hohen Werte, die mit dem POE-gebundenen System erreicht werden[27]. Dieses Verhalten wurde auch schon bei der Polymerisation von Methylmethacrylat beobachtet[42]. Im Gegensatz zur Polymerisation von Acrylnitril mit $CpTiCl_3$ entstehen mit POE-$CpTiCl_2$ Polymere mit einer engen Molmassenverteilung. Die molekulare Uneinheitlichkeit $U = M_w / M_n$, als Maß für die Breite der Molmassenverteilung

beträgt bei der POE-$CpTiCl_2$ katalysierten Polymerisation 1.77 gegenüber 4.8 bei der mit niedermolekularem $CpTiCl_3$ [27].

2.1.2. Lösungspolymerisation von Acrylnitril

Die Lösungspolymerisation von Acrylnitril wurde unter denselben Bedingungen wie die Fällungspolymerisation durchgeführt. Die Ausbeuten und Molmassen der Polymere sind in Tab. 9 dargestellt.

Versuch Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Ausbeute %	Molmasse x 10^6	Farbe der Lösung vor Monomerzugabe	nach
7	$CpTiCl_3$	DMSO	13.4	4.086	orange	farblos
8	POE-$CpTiCl_2$	DMSO	-	-	hellgelb	farblos
9	$CpTiCl_3$	DMF [a]	15.4	0.405	gelb-orange	gelb
10	POE-$CpTiCl_2$	DMF [a]	12.2	0.390	gelb	gelb

a) Polymer ist bei halber Reaktionsdauer ausgefallen

Tabelle 9: Ergebnisse der Lösungspolymerisation von Acrylnitril

Mit $CpTiCl_3$ wurde in DMSO (Tab. 9, Nr. 7) die höchste Molmasse aller untersuchten Verbindungen erzielt. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht exakt mit den anderen vergleichbar, da wie in Kap. 1.2.1. gezeigt, hier kein η^5-$CpTiCl_3$ vorliegt, sondern ein σ-$CpTiCl_3$.n DMSO-Komplex. Mit dem an POE 3000 gebundenem Katalysator wurde keine Polymerisation ausgelöst. Grund dafür könnte die Bildung eines inaktiven Komplexes durch die DMSO-Koordination sein.

Anders liegen die Verhältnisse in DMF. Abgesehen davon, daß etwa nach halber Reaktionsdauer das Polymer ausgefallen ist,

findet man keinen signifikanten Unterschied zwischen dem niedermolekularen und dem polymergebundenen Katalysator.

Die in Kap. 1.2.2. beschriebene Bildung von Cp_2TiCl_2 aus $CpTiCl_3$ und dem $CpTiCl_3$-DMF-Komplex dürfte bei der vorliegenden geringen Konzentration unwahrscheinlich sein. Vielmehr ist anzunehmen, daß alles vorhandene $CpTiCl_3$ mit DMF koordiniert vorliegt.

Bei der Monomerzugabe tritt eine Farbaufhellung der Lösung ein oder sie wird sogar farblos. Dies kann mit einer Koordination des Monomers am Metallkomplex erklärt werden. Diese Farbaufhellung wird auch bei anderen Monomeren beobachtet[27,42].

2.1.3. Vergleich der Lösungs- und Fällungspolymerisation von Acrylnitril

Bei der Lösungspolymerisation in DMSO ist die Ausbeute an Polymer doppelt so groß und die Molmasse ca. zehnmal größer als bei der Fällungspolymerisation. In DMF sind ebenfalls die Ausbeuten höher, die Molmassen jedoch nicht in dem Maße wie in DMSO. Das Polymer ist hier jedoch vor Reaktionsende schon ausgefallen, so daß hier nur mit Einschränkung von einer Lösungspolymerisation gesprochen werden kann. Da in DMF im Gegensatz zu DMSO kein σ-$CpTiCl_3$-Komplex vorliegt, ist der Katalysator mit den anderen untersuchten Titankomplexen vergleichbar. Dies zeigt sich auch in den erreichten Molmassen der Polymere.

Die höheren Molmassen der durch Lösungspolymerisation erhaltenen Polymere gegenüber denen der Fällungspolymerisation widersprechen früheren Beobachtungen. So wird bei der Fällungspolymerisation von Methylmethacrylat eine wesentlich höhere Molmasse und Ausbeute im Gegensatz zur Lösungspolymerisation erhalten[42]. Dasselbe gilt auch für die Styrolpolymerisation[27]. Auch diese Tatsachen deuten darauf

hin, daß hier bei der Lösungspolymerisation eine andersartige aktive Spezies vorliegt. Der σ-$CpTiCl_3$.n DMSO-Komplex ist demnach der polymerisationsaktivste Katalysator der hier untersuchten Verbindungen.

2.1.4. Die Taktizität von Polymeren

Die nach G. Natta[60] als Taktizität bezeichnete Stereoisomerie beruht auf der Möglichkeit der verschiedenen Anordnung von Substituenten an der Polymerhauptkette.
Nach F.A. Bovey[61] wird die isotaktische Verknüpfung zweier Monomereinheiten - einer Diade - mit m (meso), die syndiotaktische mit r (racemisch) bezeichnet. Eine Monomer-Triade kann nun eine mm oder isotaktische (it), eine rr oder syndiotaktische (st) oder eine rm bzw. mr oder heterotaktische (ht) Verknüpfungsdiade aufweisen (vgl. Abb. 14).

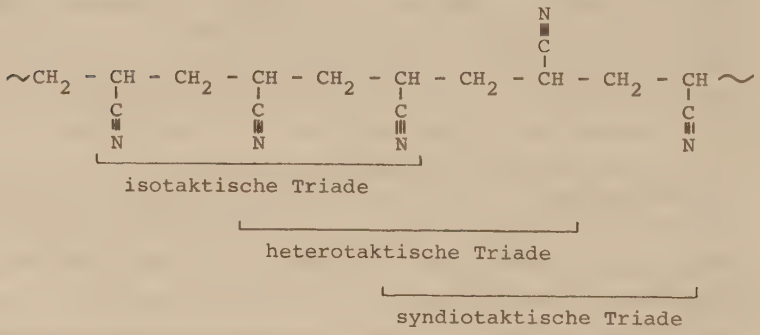


Abbildung 14: Monomertriadenkonfigurationen am Beispiel des Acrylnitrils

Die Auswertung der Peakflächen der von der sterischen Anordnung des Polymers abhängigen Resonanzen im NMR-Spektrum ergibt die drei verschiedenen Verknüpfungsdiaden P_{mm}, $P_{\overleftrightarrow{mr}}$ und P_{rr}. Zwischen den verschiedenen J-Aden bestehen folgende vom Polymerisationsmechanismus unabhängige Beziehungen[62]:

$$P_m = P_{mm} + 0.5\, P_{\overleftrightarrow{mr}} \qquad (3)$$

$$P_r = P_{rr} + 0.5\, P_{\overleftrightarrow{mr}} \qquad (4)$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) wurden die Anteile der Diadenverknüpfungen P_m und P_r berechnet. Für ideal ataktische Polymere gilt:

$$P_{mm} = P_{rr} = 0.25 \quad \text{und} \quad P_{\overleftrightarrow{rm}} = 0.5.$$

Dies ergibt ein Verhältnis von it:ht:st wie 1:2:1 und trifft für die meisten der hier untersuchten Polymere zu.

Ist für die sterische Anlagerung eines Monomeren an die wachsende Kette nur die letzte Monomereinheit und nicht die letzte Diade entscheidend, trifft die Bernoulli-Statistik zu. Dann gelten folgende Beziehungen:

$$P_{mm} = P_m^{\,2} \qquad (5)$$

$$P_{rr} = P_r^{\,2} \qquad (6)$$

$$P_{\overleftrightarrow{mr}} = 2\, P_m\, P_r \qquad (7)$$

Ist nicht nur die letzte Monomereinheit, sondern auch die letzte Monomerdiade, -J-Ade, für die sterische Anlagerung des Monomeren entscheidend, so trifft die Markov-Statistik 1.-, 2.-, n.-Ordnung zu. Dafür müssen jedoch die Anteile der höheren J-Aden aus dem NMR-Spektrum bestimmbar sein.

Für die Wahrscheinlichkeit $P_{m/m}$, daß an einer m-Diade wieder eine m-Verknüpfung stattfindet gilt:

$$P_{m/m} = P_{mm} / P_m \qquad (8)$$

und entsprechend für die anderen Diaden:

$$P_{r/r} = P_{rr} / P_r \qquad (9)$$

$$P_{m/r} = 1 - P_{mm} \qquad (10)$$

$$P_{r/m} = 1 - P_{rr} \qquad (11)$$

Das "persistence"-Verhältnis η ist definiert als[63]:

$$\eta = P_m / P_{r/m} = P_r / P_{m/r} \qquad (12)$$

und gibt die Abweichung der Kettenstatistik von der Bernoulli-Statistik an. η nimmt von 0.5 an - für streng alternierende Ketten - zu und bei 1 gilt die Bernoulli-Statistik. Bei $n > 1$ trifft die Markov-Statistik zu und die Kette nimmt zunehmend Block-Charakter an.

Das Sequenzlängenmittel $\overline{L_m}$ ist durch

$$L_m = 2\, P_m / P_{\overleftrightarrow{mr}} \quad \text{und} \quad L_r = 2\, P_r / P_{\overleftrightarrow{mr}}$$

definiert und gibt die durchschnittliche Sequenzlänge der iso- und syndiotaktischen Verknüpfungen an.

2.1.5. Die Taktizität der dargestellten Polymere

Die Taktizität der dargestellten Polymere wurde aus ^{13}C-NMR-Spektren durch planimetrische Auswertung der Peakflächen der Methin-Kohlenstoffatome ermittelt, da diese auf Grund der Spektrometerauflösung, im Gegensatz zu den Nitril-Kohlenstoffatomen, vollständig in die mm-, mr- und rr-Anteile separiert sind (vgl. Abb. 15). Die Zuordnung der Triaden-verknüpfungen erfolgte nach J. Schaefer[64].

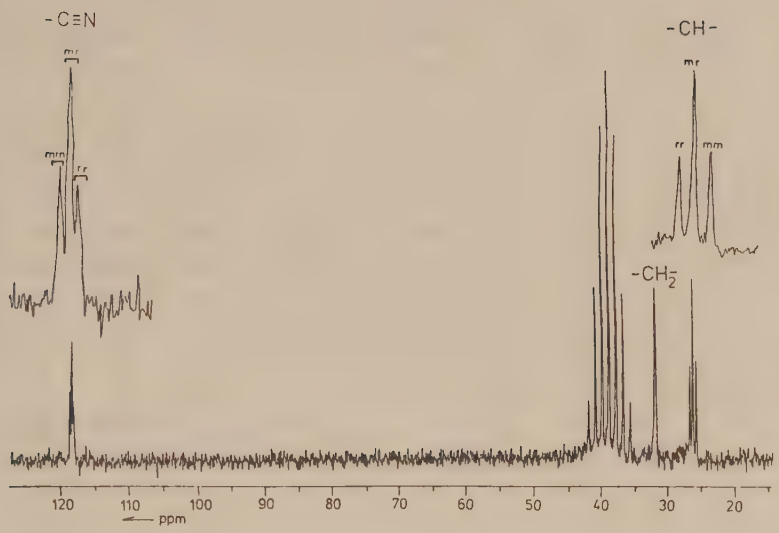


Abbildung 15: ^{13}C-NMR-Spektrum von Polyacrylnitril in DMSO bei 80° C. Die C≡N und CH-Resonanzen sind noch verstärkt und gespreizt dargestellt

Tab. 10 zeigt, daß sich die untersuchten Polyacrylnitrilproben nur geringfügig unterscheiden. Sie sind alle ataktisch und auf Grund des "persistence"-Verhältnisses und der gleichen Sequenzlängen $\overline{L_m}$ und $\overline{L_r}$ alternierend aufgebaut. Weder die Kettenlänge noch die Verzweigung des an das Titan gebundenen Liganden, noch das Vorhandensein eines Chiralitätszentrums am Titan, haben Einfluß auf die Monomeranlagerung bei der Polymerisation von Acrylnitril.

Versuch Nr.	Triade	gef.	ber.	P_m	P_r	$P_{m/m}$	$P_{m/r}$	$P_{r/r}$	$P_{r/m}$	η	$\overline{L_m}$	$\overline{L_r}$
	mm	0.244	0.245									
1	mr	0.501	0.496	0.495	0.501	0.493	0.776	0.509	0.745	0.664	1.98	2.00
	rr	0.255	0.256									
	mm	0.240	0.237									
2	mr	0.493	0.501	0.487	0.514	0.493	0.760	0.519	0.733	0.664	1.98	2.09
	rr	0.267	0.264									
	mm	0.278	0.263									
3	mr	0.470	0.499	0.513	0.487	0.542	0.722	0.517	0.748	0.686	2.18	2.07
	rr	0.252	0.237									
	mm	0.253	0.254									
4	mr	0.501	0.501	0.504	0.497	0.502	0.747	0.495	0.754	0.668	2.01	1.98
	rr	0.246	0.247									
	mm	0.224	0.227									
5	mr	0.504	0.499	0.476	0.524	0.471	0.776	0.519	0.481	0.990	1.89	2.08
	rr	0.272	0.275									
	mm	0.261	0.256									
6	mr	0.490	0.499	0.506	0.494	0.516	0.739	0.504	0.751	0.674	2.07	2.02
	rr	0.249	0.244									
	mm	0.313	0.264									
7	mr	0.402	0.499	0.514	0.486	0.609	0.681	0.586	0.715	0.719	2.56	2.42
	rr	0.285	0.236									
	mm	0.214	0.230									
9	mr	0.532	0.499	0.480	0.520	0.445	0.786	0.488	0.746	0.643	1.80	1.95
	rr	0.254	0.270									
	mm	0.276	0.265									
10	mr	0.477	0.502	0.515	0.487	0.536	0.724	0.509	0.752	0.685	2.16	2.04
	rr	0.248	0.237									

Tabelle 10: Taktizität und kettenstatistische Daten der Polyacrylnitril-Proben

2.2. Weitere Polymerisationsversuche

Alle Polymerisationsversuche wurden mit $CpTiCl_3$ in Toluol und Methanol unter Argon durchgeführt.

Reaktionsbedingungen:

a) Raumtemperatur
b) Katalysatorkonzentration : 2 mMol Ti / l
c) Monomerkonzentration : 33 %
d) Reaktionsdauer : 120 Std.

Folgende Monomere kamen zum Einsatz:

1.) Maleinsäureethylester
2.) Fumarsäureethylester
3.) Allylalkohol
4.) Methallylalkohol
5.) Allylchlorid
6.) Methallylchlorid
7.) Phtalsäurediallylester
8.) 3-Chlorpropen-1
9.) 2,3-Dichlorpropen-1
10.) Phenylacetylen
11.) 1,1-Dichlorethylen
12.) 1,1,2-Trichlorethylen

Außer 1,1-Dichlorethylen war keines der angeführten Monomere unter den hier gewählten Bedingungen polymerisierbar. 1,1-Dichlorethylen war zum Polyvinylidenchlorid in 10 % Ausbeute polymerisierbar. Da das entstandene Polymer in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte außer dem IR-Spektrum (Abb. 16) keine weitere Analytik durchgeführt werden.

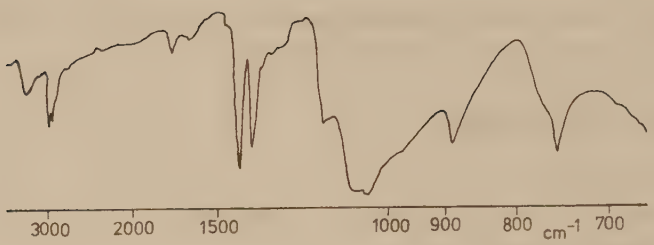


Abbildung 16: IR-Spektrum von Polyvinylidenchlorid in KBr

	cm^{-1}
ν_{C-H}	3000
δ_{CH_2}	1410
ν_{C-C}	1050

Tabelle 11: Zuordnung der IR-Absorptionen von Abb. 16

2.2.1. Diskussion der Ergebnisse

Außer Acrylsäurederivaten[27,28,42], Styrol[27], Acrylnitril[27,42], Vinylacetat[27] und Vinylpyridin[27] konnten keine weiteren Monomere mit den η^5-Cp-$TiCl_3$-Derivaten polymerisiert werden. Nur asymmetrisch substituierte Olefine sind polymerisierbar. So gelingt die Polymerisation von Acrylsäurederivaten sehr gut, von Maleinsäure bzw. Fumarsäure dagegen nicht. Allylverbindungen sind nicht polymerisierbar. Die Polymerisation von 1,1-Dichlorethylen ist möglich, im Gegensatz zu Ethylen oder 1,1,2-Trichlorethylen.

Ein Einfluß des Liganden R der $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen auf die Stereoregularität des Polymers besteht selbst bei chiralen Liganden nicht. Ein koordinativer Polymerisationsmechanismus, bei dem sich der Katalysator am wachsenden Kettenende befindet, kann demnach mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Nach welchem Mechanismus die Polymerisationen mit den hier verwendeten Titanderivaten ablaufen, läßt sich zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht feststellen.

Der Vorteil von POE-gebundenen Titankomplexen besteht darin, daß die Polymere bei einer höheren erreichbaren Molmasse eine sehr enge Molmassenverteilung aufweisen[27] und keine Katalysatorrückstände mehr enthalten.

Bei der Lösungspolymerisation von Acrylnitril ist mit dem in DMSO vorliegendem σ-$CpTiCl_3$.n DMSO-Komplex eine hohe Ausbeute bei gleichzeitig sehr hoher Molmasse erreichbar. Hierbei könnte es sich um einen koordinativen Polymerisationsmechanismus, ähnlich dem der Ziegler-Natta-Katalysatoren, handeln. Bei dieser wird der Metallkomplex durch das Aluminiumalkyl zuerst alkyliert. Der dadurch entstandene σ-gebundene Rest wird dann auf das koordinierte Monomer übertragen und damit die Polymerisation eingeleitet. Beim σ-$CpTiCl_3$.n DMSO könnte der σ-gebundene Cp-Ligand diese Rolle übernehmen, was auch die bei der Ziegler-Polymerisation[65] auftretende hohe Molmasse erklären würde. Außerdem könnte durch die DMSO-Koordination der Übergang von der tetraedrischen in die oktaedrische Umgebung des Titans erleichtert werden, wobei dann anschließend DMSO-Liganden durch die Koordination des Monomers verdrängt würden.

3. Immobilisierte spacerbeladene Polymere als Katalysatorträger

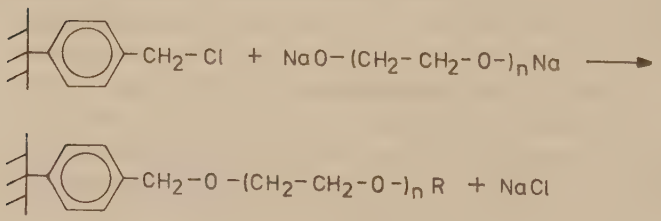
Im folgenden werden die Veretherung von vernetztem, chlormethyliertem Polystyrol mit POE verschiedener Molmassen durchgeführt, sowie Untersuchungen über die Spacerbeweglichkeit in Abhängigkeit der Kettenlänge unternommen.

Außerdem wird im Vergleich zur Kinetik löslicher polymergebundener Peptide die Reaktionsgeschwindigkeit immobilisierter Peptide gemessen.

Als Anwendung in der heterogenisierten homogenen Katalyse, dient die Hydrierung von Pentin-2 mit immobiliserten, POE-Spacer gebundenen Palladium-Komplexen.

3.1. Beladung des Trägerpolymers mit POE

Die Polystyrol-POE-Pfropfcopolymere wurden nach der Williamson-Ether-Synthese durch Umsetzung von chlormethyliertem, vernetztem Polystyrol und POE-ONa dargestellt.



(13)

R = -H, -Na
n = 4, 14, 68, 136

Das POE-di-Natriumsalz wird durch Umsetzung von POE mit einer 50%-igen Natrium-Dispersion in Paraffin[28], 20 % Natrium auf Aluminiumoxid[66] oder Natriumhydrid mit 20 %

Paraffinöl in THF oder Dioxan erhalten. Durch Titration des POE-di-Natriumsalzes in wässriger Lösung mit 0.1 n-HCl gegen Phenolphtalein, ergibt sich eine Natriumsalzbildung von ca. 85 %. Im IR-Spektrum des Pfropfcopolymers tritt die für POE charakteristische Etherbande bei ca. 1100 cm^{-1} auf (Abb. 36, Kap. C.3.3.). Eine Adsorption von POE an Polystyrol kann durch Blindversuche ausgeschlossen werden.

Aus dem Sauerstoffgehalt des Copolymers wurden folgende Daten berechnet:

1.) Anzahl der substituierten Chloratome Cl_s in mMol/g Harz

$$Cl_s = Cl_o - \left(\frac{1}{1-A}\right) \frac{Cl \cdot 10}{AM_{Cl}} \qquad (14)$$

Mit dem Faktor $\frac{1}{1-A}$ wird die Gewichtszunahme des Ausgangspolymers durch das gebundene POE berücksichtigt.

$A = \frac{O}{O_{POE}}$ mit O : Sauerstoffgehalt des Copolymers in %
und O_{POE}: Sauerstoffgehalt von POE = 36.36 %.

Cl_o : Chlorgehalt des Ausgangspolymers in mMol
Cl : Chlorgehalt des Copolymers in %
AM_{Cl}: Atommasse von Chlor = 35.453

Weiter ist $A \cdot 100 = \frac{\%\ POE}{g\ Copolymer}$ und $\%\ Cl_s = \frac{Cl_s}{Cl_o} \cdot 100.$

2.) POE-Gehalt M_{POE} des Copolymers in mMol POE/g Copolymer

$$M_{POE} = \frac{A \cdot 1000}{MM_{POE}} \qquad (15)$$

MM_{POE} : Molmasse von POE

3.) Beladung des Harzes B_{POE} mit POE in %, bezogen auf Cl_o

$$B_{POE} = \frac{M_{POE}}{Cl_o \cdot (1-A)} \qquad (16)$$

4.) Gewichtszunahme Δ_{ber} von 1 g Harz durch daran gebundenes POE

$$\Delta_{ber} = \frac{A}{1 - A} \text{ in } \left[\frac{g \text{ POE}}{g \text{ Harz}}\right] \qquad (17)$$

5.) Die Differenz D von dem Prozentsatz der ingesamt substituierten Cl-Atome des Harzes und der Beladung an POE

$$D = \% Cl_s - B_{POE} \qquad (18)$$

6.) Verhältnis von D zur Beladung

$$\frac{D}{B_{POE}} \qquad (19)$$

Folgende mit DVB vernetzte chlormethylierte Polystyrol-Beads (FLUKA, 200 - 400 mesh) wurden verwendet:

mMol Cl/g Harz	% DVB	Ring-Substitution in %
5.07	2	75
5.2	2	75
1.3	1	17

Die Copolymere wurden nach zwei Darstellungsvarianten synthetisiert:

A) Herstellung des POE-di-Natriumsalzes in THF oder Dioxan und Zugabe des Polystyrols nach dem Abklingen der Natriumsalzbildung.

B) Chlormethyliertes Polystyrol wird zu einer, vom überschüssigen Natrium abgetrennten Lösung von POE-di-Natriumsalz zugegeben.

Die Darstellung der Copolymere mit den POE-Molmassen 194 und 600 erfolgte nach der Methode A), da das gebildete Natriumsalz nicht absaugbar war.
Nach Methode B) wurden die anderen Copolymere dargestellt.

Reaktionsbedingungen:

Reaktionsdauer : 90 Stdn.
Temperatur : 25° C

Das Verhältnis von POE zu Polystyrol betrug 3:1, bezogen auf eine Endgruppe des Polyglykols und den Chlorgehalt des vernetzten Polystyrols.

Wie man aus der Tabelle 12 entnehmen kann, erreicht die Beladung des Polystyrols mit POE nicht den der Chlorsubstitution entsprechenden Wert. Gründe dafür können die Verseifung der Benzyl-Chloratome durch geringe Mengen von OH^--Ionen oder die Vernetzung des Polystyrols durch Bildung cyclischer POE-Ether sein.

Trotz sorgfältigem Wasserausschluß bei der Reaktionsführung kann eine teilweise Verseifung der Benzyl-Chloratome nicht ausgeschlossen werden. Bei den Umsetzungen wird im mMol-Bereich gearbeitet und somit sind geringste Mengen an OH^- ausreichend, um eine deutliche Abnahme des Chlorgehaltes hervorzurufen.
Die Hauptursache für das Vorhandensein von OH^--Ionen sind wohl nicht die verwendeten Lösungsmittel oder die getrockneten Ausgangspolymere, sondern vielmehr das zur Darstellung von POE-ONa verwendete Natrium bzw. Natriumyhdrid.

Nr.	POE		Polystyrol		PS - POE		O-	Beladung	M_{POE}	D	$\frac{D}{B_{POE}}$	Δ_{ber}	Δ_{gef}
	Molmasse	n[a]	Cl_o [mMol/g]	DVB %	Cl_s [mMol/g PS]	Cl_s %	Gehalt %	B_{POE} %	[mMol POE / g Copolym.]			[gPOE / g PS]	[gPOE / g PS]
1	194	4	5.2	2	4.85	93.3	16.34	80.30	2.300	13.0	0.16	0.81	0.78
2	194[b]	4	5.07	2	5.10	100.0	18.05	100.00	2.560	0.0	0.00	0.98	0.90
3	600	14	5.2	2	3.20	61.5	17.50	29.70	0.800	31.8	1.10	0.93	0.89
4	600	14	5.2	2	4.68	90.0	20.42	40.80	0.930	49.2	1.20	1.28	1.13
5	600	14	5.2	2	4.41	84.8	20.74	42.60	0.950	42.2	1.00	1.33	1.18
6	3000	68	5.07	2	0.88	17.3	14.43	4.33	0.132	13.0	3.00	0.66	0.60
7	3000	68	5.07	2	0.28	5.51	11.42	3.01	0.105	2.5	0.80	0.46	0.45
8	3000	68	5.07	2	0.47	9.27	8.06	1.87	0.074	7.4	4.00	0.28	0.22
9	3000	68	5.07	2	0.19	4.93	5.75	1.23	0.053	3.7	3.00	0.19	0.17
10	3000	68	5.07	2	0.42	8.32	5.70	1.22	0.052	7.1	5.80	0.18	0.15
11	3000	68	5.20	2	0.28	5.39	10.47	2.69	0.099	2.7	1.00	0.42	0.39
12	3000	68	1.30	1	0.49	38.15	9.51	9.08	0.087	29.1	3.2	0.35	0.34
13	6000	136	5.20	2	1.07	20.60	3.75	0.35	0.016	20.2	57.7	0.11	0.10
14	6000	136	5.20	2	0.85	16.4	4.57	0.46	0.021	15.9	34.6	0.14	0.10

a) n = Anzahl der Oxyethylen-Einheiten

b) POE / PS = 10 : 1

Tabelle 12: Daten der Polystyrol-POE-Copolymere. Bezeichnungen siehe Text.

Zur Klärung dieser Tatsache wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

Zu einer klaren Lösung, bestehend aus 5 mMol NaOH (20%-ige wässrige Lösung, ca. 1 ml), 10 mMol Tetraethylenglykol (POE 194) (Tab. 13, Nr. 3 und 4) und 25 ml Dioxan wurde 1 mMol Polystyrol (bezogen auf den Chlorgehalt) gegeben und 70 Stunden gerührt.

Nr.	Polystyrol Cl_o %	DVB %	T °C	$Cl_{gef.}$ %	Verseifung %	
1	18.00	2	25	18.00	0.0	ohne Tetraethylengylkol
2	4.63	1	25	4.60	0.0	
3	18.00	2	25	4.55	74.7	mit Tetraethylenglykol
4	18.00	2	Rück-fluß	0.53	97.1	

Tabelle 13: Verseifungsversuche von vernetztem, chlormethyliertem Polystyrol mit Natriumhydroxid

Eine Verseifung der Benzyl-Chloratome des Polystyrols erfolgt nur durch Zusatz von Tetraethylenglykol. Bei Temperaturerhöhung ist die Verseifung fast vollständig und die Methode eignet sich zur Darstellung eines vernetzten polymeren Benzylalkohols.

Mit der Bildung cyclischer POE-Ether kann das Verhältnis der Differenz D zwischen substituierten Chloratomen und Beladung zur Beladung B_{POE} nur bis zum PS-POE 600 (Tab. 12, Nr. 1-5 D/B_{POE}) befriedigend erklärt werden, bei dem dieses Verhältnis gerade 1:1 ist, was bedeuten würde, daß ausschließlich Vernetzung durch das POE auftritt. Daß jedoch auch eine Verseifung anzunehmen ist, zeigt das zunehmende Verhältnis D/B_{POE} von 4:1 beim PS-POE-3000, bis 50:1 beim PS-POE-6000 (vgl. auch Abb. 17).

Auf Grund der guten Übereinstimmung der berechneten Gewichtszunahme $\Delta_{ber.}$ (Tab. 12) des Copolymers gegenüber dem Ausgangsharz, ist die Ermittlung der Beladung aus den Sauerstoffgehalten des Copolymers eine zuverlässige Methode.

Die Verwendung von 50%-iger Natrium-Dispersion in Paraffin, Natriumhydrid mit 20 % Paraffinöl oder Natrium auf Aluminiumoxid haben ebenso wie die verwendeten Lösungsmittel - THF oder Dioxan - keinen nennenswerten Einfluß auf die Beladung. Der Einsatz von Kronenethern (Dibenzo-18-crown-6 und Benzo-15-crown-5) hatte keine Beladungssteigerung zur Folge.

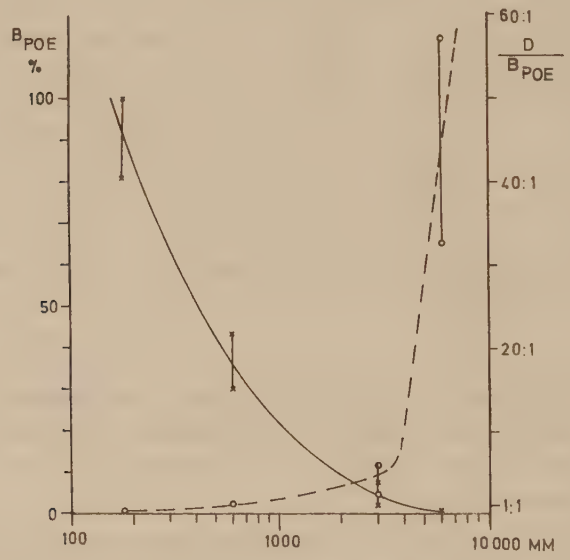


Abbildung 17: Beladung des Copolymers mit POE (———) und das Verhältnis D/B_{POE} (- - -) in Abhängigkeit der POE-Molmasse

Trägt man die Beladung halblogarithmisch gegen die Molmasse des eingesetzten Polyoxyethylens auf (Abb. 17), so ist die starke Beladungsabnahme mit steigender Molmasse auffallend. In Konkurrenz mit der PS-POE-Etherbildung, tritt mit steigender Molmasse zunehmend die Substitution der Chloratome durch OH^- auf.

3.1.1. Diskussion der Ergebnisse

Die starke Abnahme der POE-Beladung mit steigender POE-Molmasse ist bedingt durch die geringer werdende Wahrscheinlichkeit einer Annäherung der Endgruppen des POE-ONa an die Benzyl-Chloratome des Polystyrols, was sich besonders stark bei einer heterogenen Reaktion auswirkt. Außerdem werden die in der Polystyrolmatrix schwerer zugänglichen Benzyl-Chloratome durch die größeren POE-Moleküle nicht mehr erreicht.

Berechnet man die Beladung aus der Gewichtszunahme $\Delta_{gef.}$, anstatt aus der Chlorsubstitution der Copolymere nach Gleichung (17), so findet man bei S. Yanagida et al.[67] eine Abnahme von POE 194 zum POE 450 von 100-70 %. Nach A. Warshawsky et al.[40] nimmt die Beladung an POE 440 von 99 % auf 41 % ab, bei zunehmender Vernetzung des Polystyrols mit DVB von 4-40 %. Ist die Polystyrolmatrix dagegen nicht so stark vernetzt und somit nicht so starr, verdoppelt sich beim PS-POE 3000 die Beladung (Tab. 12, Nr. 12). Da in diesem Fall zusätzlich nur 14 %, d.h. jeder siebte Phenylring des Polystyrols chlormethyliert sind, wirkt sich auch eine sterische Behinderung nicht mehr in diesem Maße aus. Bei den anderen Copolymeren wurde ein Harz mit 75 % Ringsubstitution - d.h. jeder 4. Ring ist nicht chlormethyliert - verwendet, was bedeutet, daß bei einer vollständigen Beladung die POE-Seitenketten sehr dicht beeinanderliegen. Dies würde zu einer Verknäuelung der Seitenketten führen und damit zu einer Einschränkung der Beweglichkeit, was

einer Verwendung der Copolymere als Trägersysteme für spacergebundene Katalysatoren entgegensteht. Eine zu hohe Beladung ist demnach nicht erstrebenswert. Es sollen jedoch noch vertretbare Mengen an freien POE-OH-Gruppen für eine Derivatisierung vorhanden sein. Diese untere Grenze liegt etwa bei einer Beladung von 0.1 mMol POE pro Gramm Copolymer.

Da eine Verseifung der Benzyl-Chloratome, wie oben gezeigt, nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint eine Bestimmung freier POE-OH-Gruppen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid[40,67] wenig sinnvoll, um den Grad der Bildung cyclischer Polyether zu ermitteln. Bei der Reaktion mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid werden auch die durch Verseifung gebildeten Benzyl-OH-Gruppen des vernetzten Polystyrols zu 90 % erfaßt, was A. Warshawsky[40] durch Versuche mit einem zum Polybenzylalkohol verseiften chlormethyliertem Polystyrol nachwies.

Wird das Verhältnis von POE-di-Natriumsalz zu PS von 2:1 bis 1:2,5 variiert und bei 100° C zur Umsetzung gebracht, findet A. Warshawsky[40] überwiegend die Bildung cyclischer Polyether, deren Anteil vom Diethylenglykol mit 100 % zum POE-600 auf 86 % abnimmt. Da die Bestimmung auf dem Chlorgehalt bzw. der OH-Gruppen beruht, ist sie jedoch mit Unsicherheiten behaftet. Bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen (POE : PS wie 10:1), ist beim PS-POE 194 - Tab. 12, Nr. 2 - kein Ringschluß zu erwarten, da die Beladung den theoretischen Wert von 100 % erreicht, was auch aus der gefundenen Gewichtszunahme $\Delta_{gef.}$ erkennbar ist. Anders dagegen bei Probe Nr. 1 (POE : PS wie 3:1), wo nur eine Beladung von 80 % erreicht wird.

Auf Grund der sicherlich schnelleren Reaktion von POE-194 im Vergleich zu den längerkettigen, ist hier eine Verseifung nur von untergeordneter Bedeutung. Es dominiert die Bildung cyclischer Ether. Wie aus dem Ansteigen des Verhältnisses D zur Beladung (Abb. 17) ersichtlich ist, nimmt die Versei-

fung mit steigender POE-Molmasse zu gegenüber der Etherbildung. Der Anteil cyclischer Ether wird mit steigender POE-Kettenlänge immer mehr abnehmen, da insgesamt die Etherbildung stark zurückgeht.

Bei einer beweglicheren Polystyrolmatrix (Tab. 12, Nr. 12) nimmt die Beladung zu. Das Verhältnis D zur Beladung bleibt jedoch gegenüber den stärker vernetzten Harzen konstant. Insgesamt steigt also die Reaktivität bzw. Zugänglichkeit der Chloratome, sowohl für die Etherbildung als auch für die Verseifung in gleichem Maße. Die Verseifung ist somit eine starke Konkurrenz zur Etherbildung und drängt diese bei POE-Molmassen über 3000 stark zurück.

Daß eine Verseifung nur in Gegenwart von POE auftritt (vgl. Tab. 13) verwundert nicht, da POE eine zu Kronenethern vergleichbare Komplexierungstendenz von Kationen besitzt[68-70]. Wie S. Yanagida et al.[68] zeigten, nimmt diese Komplexierungstendenz linear mit der Kettenlänge zu und erreicht beim POE-1000 die gleiche Stärke wie bei Kronenethern. Vernetztes Polystyrol hat, nach T. Wieland et al.[71] einen Quellungsfaktor von 3.2 in Dioxan gegenüber 0.95 in Wasser, d.h. bei einem hohen Überschuß an Dioxan ist das Polymer stark gequollen und wässrige OH^--Ionen können nicht in das hydrophobe Polymer eindringen, da dieses in wässriger Phase sogar etwas schrumpft und dadurch auch unzugänglicher wird. Durch das POE wird das Kation komplexiert und das Anion somit in die hydrophobe Umgebung des Benzyl-Chloratoms gebracht, wo dann die Substitution stattfinden kann. Damit ist die Zunahme der Verseifung ab dem PS-POE 3000-Copolymer verständlich. Deswegen führt auch der Einsatz von Kronenethern bei der Ethersynthese nicht zu einer Beladungssteigerung.

Auf Grund der Beladungsabnahme mit steigender POE-Molmasse und der zugleich starken Zunahme der Verseifung, ist nach dieser Methode die Grenze der Copolymerdarstellung beim PS-POE 3000 erreicht.

3.1.2. NMR-spektroskopische Untersuchung des Spacer-Polymers

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der PS-POE-Pfropfcopolymere ist auf Grund der Unlöslichkeit des Polystyrols nur in Suspension möglich. Damit sich eine stabile Suspension ausbilden kann, muß das Lösungsmittel die gleiche Dichte wie das Polymer besitzen. Ein geeignetes Lösungsmittelgemisch ist DMSO-d_6/Aceton-d_6 im Verhältnis 11:6 oder $CDCl_3$/Aceton-d_6 im Verhältnis 2:1. Da die Dichte des Copolymers je nach Beladungsgrad an POE schwankt, muß die Dichte der Lösung durch Zugabe einer Lösungsmittelkomponente noch korrigiert werden.

Abbildung 18 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum eines PS-POE-Pfropfcopolymers.

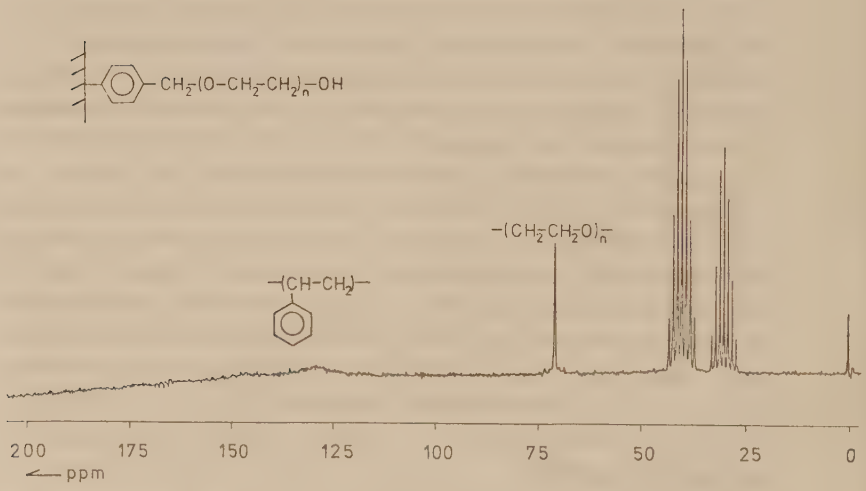


Abbildung 18: ^{13}C-NMR-Spektrum eines Polystyrol-POE-Pfropfcopolymers in DMSO-d_6/Aceton-d_6 bei 20.115 MHz

Auf Grund der sehr kurzen Relaxationszeiten der ^{13}C-Atome des gequollenen Polymers sind die Aromatenresonanzen des Polystyrols nur andeutungsweise bei ca. 130 ppm zu erkennen. Das Singulett des Polyoxyethylens ist dagegen, auf Grund der höheren Beweglichkeit und damit längeren Relaxationszeit, bei 70.5 ppm deutlich zu erkennen und gegenüber freiem POE nicht verschoben.

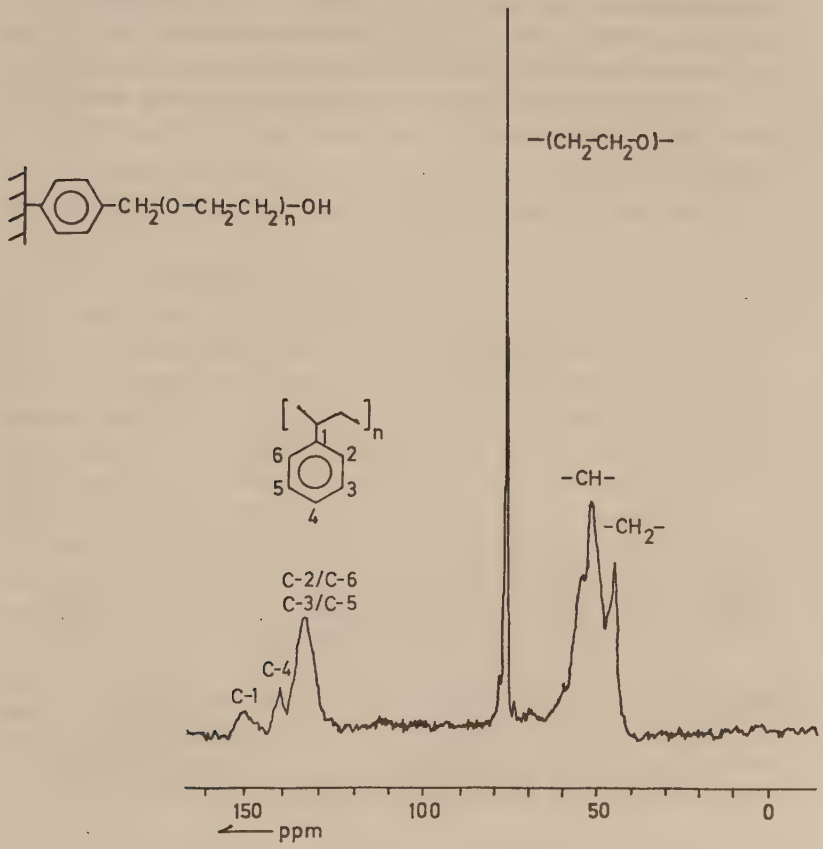


Abbildung 19: ^{13}C-CP/MAS-NMR-Festkörperspektrum eines PS-POE-Copolymers bei 75.46 MHz und einer Rotationsfrequenz von 2.8 kHz

Diese Tatsache deutet an, daß die POE-Seitenketten "gelöst" vorliegen. Ungelöstes POE - als Suspension in Diethylether-d_{10} bei 0° C - ergibt dagegen im NMR-Spektrum keine Resonanz.

In Abbildung 19 ist das ^{13}C-CP/MAS-NMR-Festkörperspektrum*) abgebildet.

Durch die cross-polarization (CP) wird die lange Relaxationszeit im Festkörper verkürzt und damit die geringe Signalintensität gesteigert. Mit Hilfe der magic-angle-spinning-Technik (MAS), bei der das Probenröhrchen im Spektrometer um 54.7° gegen das äußere Magnetfeld geneigt ist, wird zusammen mit der hohen Rotationsfrequenz der Probe die im Festkörper übliche große Linienbreite weitgehend beseitigt.

	δ [ppm]
C - 1	150.75
C - 4	140.44
C - 2/C - 6/C - 3/C - 5	133.86
POE	76.74
- CH -	52.27
- CH_2 -	40.00

Tabelle 14: Chemische Verschiebungen der ^{13}C-Resonanzen des Spektrums der Abbildung 19

Daß es sich hierbei um keine Mischung aus Polystyrol und POE handelt, wurde durch einen Adsorptionsversuch einer solchen Mischung ausgeschlossen. POE wird demnach nicht von dem vernetzten Polystyrol adsorbiert und liegt bei

*) Ich danke den Herren Dr. Müller und Dr. Förster der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH für die Aufnahme des Spektrums.

den Pfropfcopolymeren kovalent an das Polystyrol gebunden vor, was auch durch Messung der ^{13}C-Relaxationszeiten (vgl. Kap. 3.2.1.) bestätigt wird.

3.2. Untersuchungen über die Spacerbeweglichkeit

3.2.1. ^{13}C-NMR-Relaxationszeitmessungen

Die Ermittlung der ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 gestatten, in Verbindung mit den durch Protonenentkopplung von ^{13}C-NMR-Spektren hervorgerufenen Kern-Overhauser-Effekten, Aussagen über die inter- und intramolekulare Flexibilität eines Moleküls.

Im folgenden wurde die Bestimmung von T_1 nach der Impuls-recovery-Fourier-Transform-Methode (IRFT) durchgeführt[72].

3.2.1.1. Vorbemerkungen

Die Gleichgewichtsmagnetisierung M_o in Richtung der positiven z-Achse (Abb. 20a) ist die Resultierende der auf Grund des äußeren Magnetfeldes H_o um die z-Achse präzedierenden Magnetvektoren der ^{13}C-Kerne. Eine Präzession in Richtung des angelegten Magnetfeldes H_o ist energetisch stabiler als in entgegengesetzter Richtung. Durch die Boltzmann-Verteilung wird ein Gleichgewicht angestrebt, bei dem mehr Magnetvektoren um die H_o-Richtung präzedieren und somit eine Gleichgewichtsmagnetisierung M_o in Richtung der positiven z-Achse resultiert. Wird nun ein 180°-Impuls eingestrahlt, so wird die Boltzmann-Verteilung der Kernspins invertiert und es resultiert ein Magnetisierungsvektor $-M_o$ (Abb. 20b). Die Wiederherstellung des Boltzmann-Gleichgewichts kann durch Energieabgabe der Kerne auf verschiedene Arten - den Relaxationsmechanismen - erfolgen:

1.) Spin-Gitter (longitudinale) Relaxation (T_1)
2.) Spin-Spin (transversale) Relaxation (T_2),

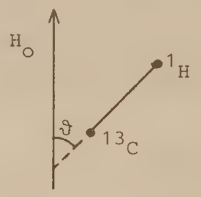
wobei die Relaxationszeit $T_1 = T_2$ ist.

Bei der Spin-Gitter-Relaxation geben die angeregten Kerne ihre Engergie an die Umgebung ab, wodurch sich wieder die Gleichgewichtsmagnetisierung M_o einstellt (Abb. 20, b nach 1) Auf Grund der atomaren und elektronischen Umgebung eines Kerns, sowie dem Bewegungsverhalten des Moleküls, unterscheidet man fünf Mechanismen die zur Spin-Gitter-Relaxation beitragen können:

Relaxation durch

1.) Anisotropie der chemischen Verschiebung (T_{1CSA})
2.) Skalare Kopplung (T_{1SC})
3.) Spin-Rotation (T_{1SR})
4.) Quadrupol-Kopplung (T_{1Q})
5.) Dipol-Dipol-Wechselwirkung (T_{1DD}).

Wie aus Untersuchungen[77,78] der Kern-Overhauser-Verstärkung hervorgeht, relaxieren große, relativ starre Moleküle ausschließlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung, was somit auch für die hier untersuchten Verbindungen zutrifft. Dieser Mechanismus beruht auf der Wechselwirkung des relaxierenden Kerns (z.B. ^{13}C) mit einem direkt gebundenen Kern, der ebenfalls einen magnetischen Spin besitzt (z.B. ^{1}H). Auf den ^{13}C-Kern wirkt dadurch ein schwaches Feld ein, welches abhängig ist von der Dipolstärke und der Orientierung der Wechselwirkung (^{13}C - ^{1}H-Bindung) relativ zum angelernten Magnetfeld H_o.



Da sich das Molekül in Lösung bewegt, ändert sich der Winkel ϑ , was die Entstehung fluktuierender Lokalfelder zur Folge hat. Ein Energieaustausch zwischen dem Kernspin und fluktuierendem Lokalfeld ist nur dann möglich, wenn die Fluktuationsfrequenz Komponenten enthält, die der Larmorfrequenz des Kernspins entsprechen. Somit besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit T_{1DD} und der Molekülbeweglichkeit.

Mit fortschreitender Relaxation strebt die Magnetisierung M_z der Gleichgewichtsmagnetisierung M_o zu. Wird nun zur Zeit $\tau < \tau_o$ (Abb. 20 c) ein 90°-Impuls eingestrahlt, dreht dieser die teilrelaxierte longitudinale Magnetisierung M_z^τ in die x,y-Ebene (Abb. 20 f), in der die nun transversale Magnetisierung M_y durch Spin-Spin-Relaxation (Abb. 20 g) zerfällt und das exponentiell abfallende FID-Signal erzeugt. Nach der Registrierung des Signals im Empfänger (Aufnahmezeit A_t) des Spektrometers, wird dieses transformiert und ergibt ein Signal mit negativer Anfangsamplitude (Abb. 20 h).

Zur Zeit $\tau = \tau_o$ herrscht Gleichverteilung der Kerne auf den Kernspinzuständen, wodurch die resultierende Magnetisierung null wird und der Empfänger kein Signal registriert (Abb. 20 i). Abb. 20 e und k zeigt die Situation zur Zeit $\tau > \tau_o$ welche dem normalen NMR-Experiment entspricht und die gewohnten Spektren erzeugt.

Vor Beginn eines neuen Experimentes muß, um eine vollständige Relaxation der Kernspins zu erhalten, die Zeit $D > 5.T_1$ abgewartet werden. Zur Verbesserung des Signals zu Rausch-Verhältnisses wurden mehrere Pulssequenzen bei gleichem akkumuliert, bevor τ für eine neue Pulssequenz variiert wurde.
Die Relaxationszeit T_1 ergibt sich aus folgender Differentialgleichung:

$$\frac{d\,M_z}{d\,t} = - \frac{M_z - M_o}{T_1} \qquad (20)$$

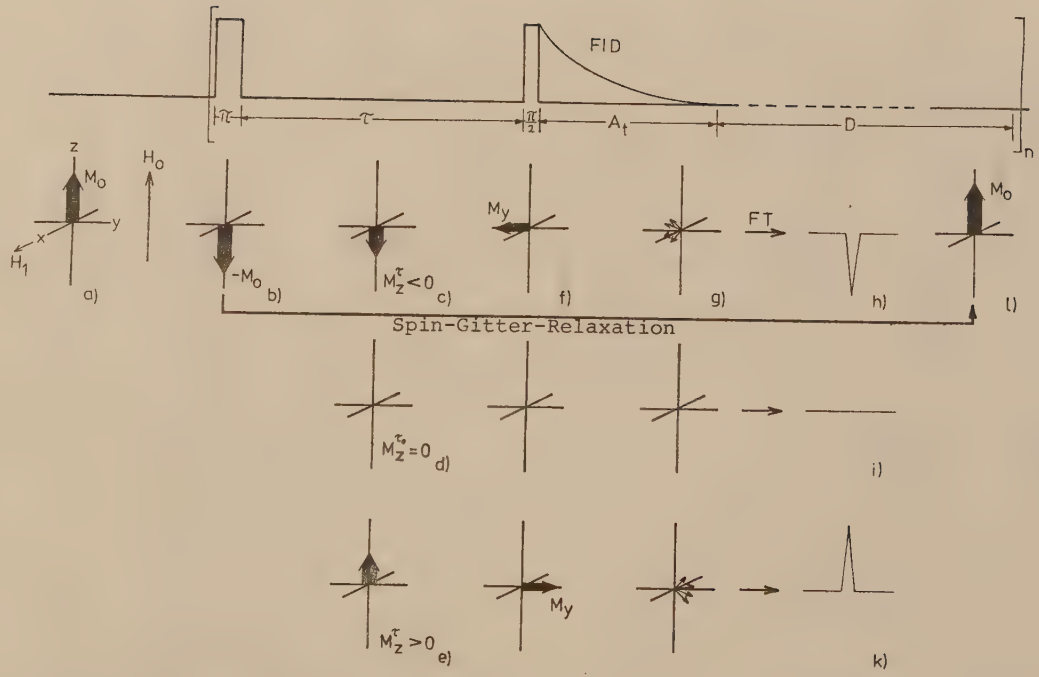


Abbildung 20: Meßablauf der IRFT-Methode. Darstellung der verwendeten Pulssequenz und der dazugehörigen Magnetisierungsvektoren der Kernspins. Erklärung siehe Text.

Durch Integration von t = o bis τ und $M_z = -M_o$ und M_τ erhält man

$$\ln (M_o - M_\tau) - \ln 2 M_o = -\frac{\tau}{T_1} \qquad (21)$$

und für die Nulldurchgangszeit τ_o für $M_\tau = o$

$$T_1 = \frac{\tau_o}{\ln 2} \qquad (22)$$

T_1 ist somit die Zeit, nach welcher einem Spinsystem zur vollständigen Relaxation noch 1/e des Gleichgewichtswertes M_o fehlt.

3.2.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Aus den Nulldurchgangszeiten (vgl. Abb. 21-23) wurden für die POE-^{13}C-Atome folgende T_1-Werte bestimmt*):

POE-Molmasse	lösliche POE T_1 [sec]	PS - POE % DVB	PS - POE T_1 [sec]	Mischung PS:POE = 3:1 T_1 [sec]
194	1.73	-	-	-
600	1.30	2	0.43	-
3000	1.15	2	0.72	1.15
3000		1	0.87	-
6000	1.08	-	-	-

Die Spektren der unlöslichen PS-POE-Derivate wurden in Suspension (vgl. Kap. C.2.2.) aufgenommen.

Beim POE-194 (Abb. 21) sind neben den inneren ^{13}C-Kernen bei 70 ppm auch die endständigen erkennbar. Die Signalzuordnung erfolgte durch Inkrementberechnung[48].

*) Ich danke Herrn Dr. Albert für die geduldige Durchführung der Messungen.

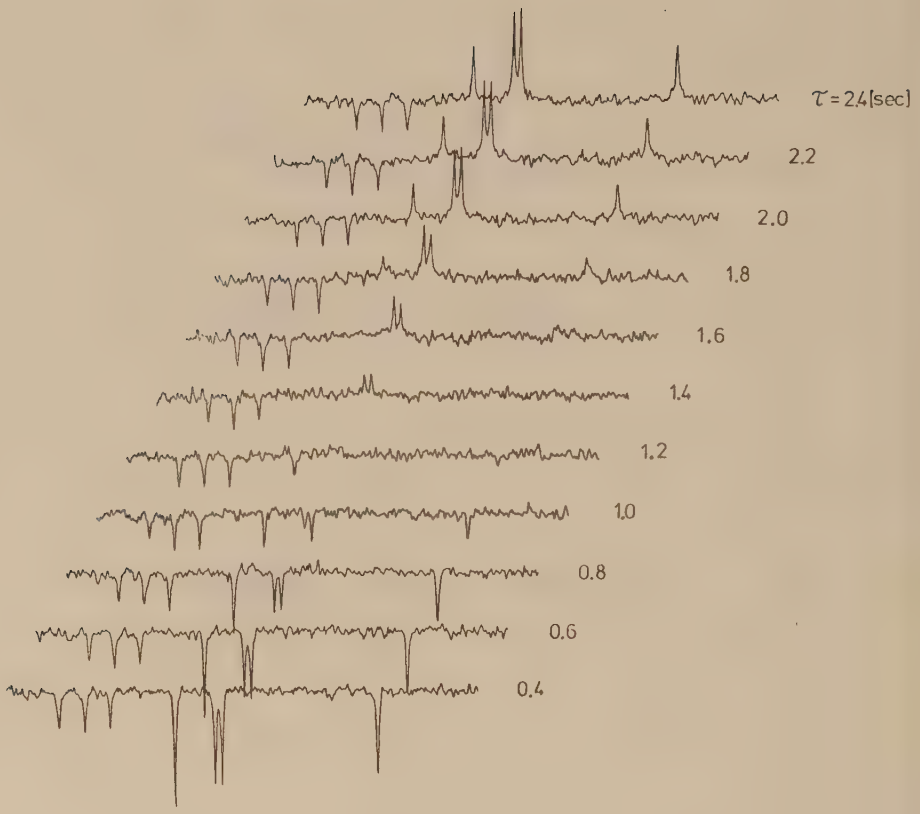


Abbildung 21: ^{13}C-NMR-Relaxationszeitbestimmung am POE-194

$HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$

C: 1 2 3 4 4' 3' 2' 1'

C	1,1'	2,2'	3,3',4,4'
δ [ppm] gef.	61.612	72.979	70.763 und 70.365
δ [ppm] ber.	63.7	72.8	70.6
T_1 [sec]	2.0	2.2	1.73

Da die Relaxationszeiten T_1 proportional zur Molekülbeweglichkeit sind[79], sind C-3,4 relativ starr, C-2 sehr beweglich und C-1 durch Wasserstoffbrückenbindung unbeweglicher. G.C. Levy[80] beobachtete bei 1-Butanol den gleichen Effekt:
Ausgehend von C-1 nimmt die Beweglichkeit der Kette zu C-2 hin zu, bei C-3 wieder ab und ist schließlich an C-4 am beweglichsten.

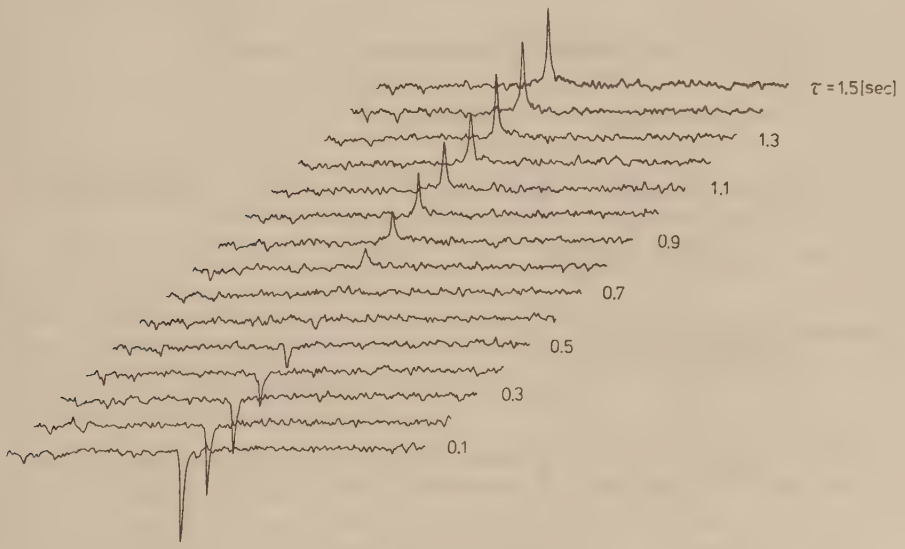


Abbildung 22: ^{13}C-NMR-Relaxationszeitbestimmung am POE 3000

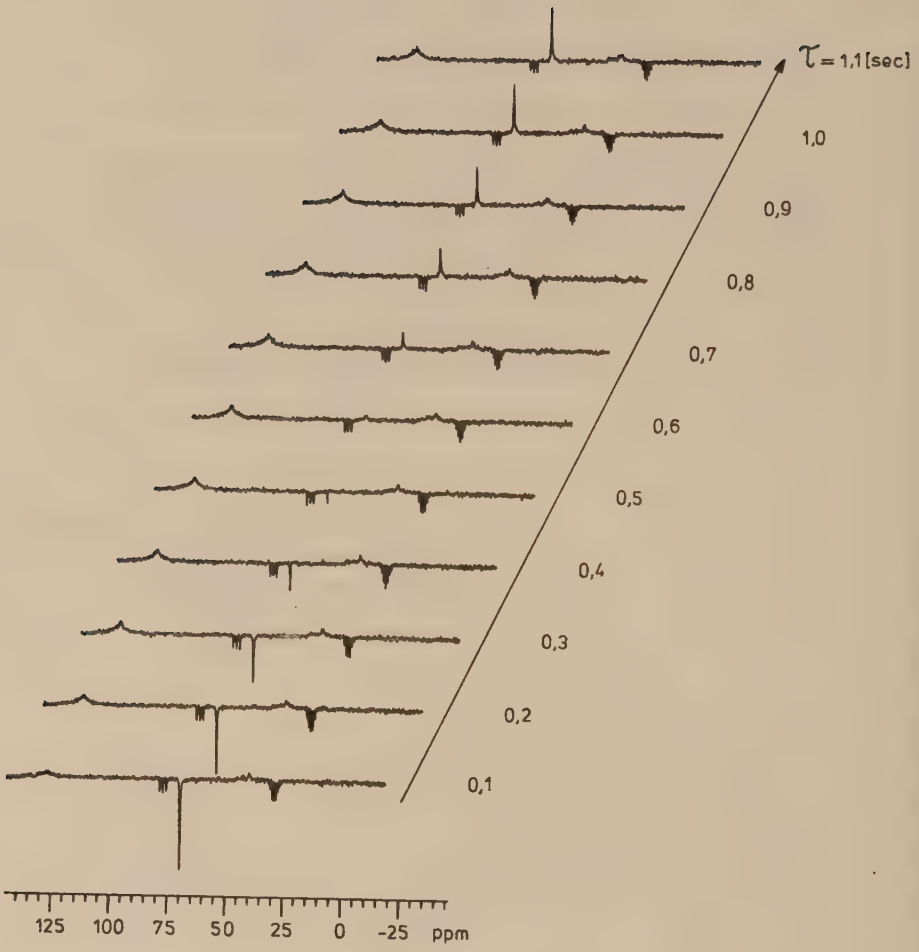


Abbildung 23: ^{13}C-Relaxationszeitbestimmung am PS-POE-3000

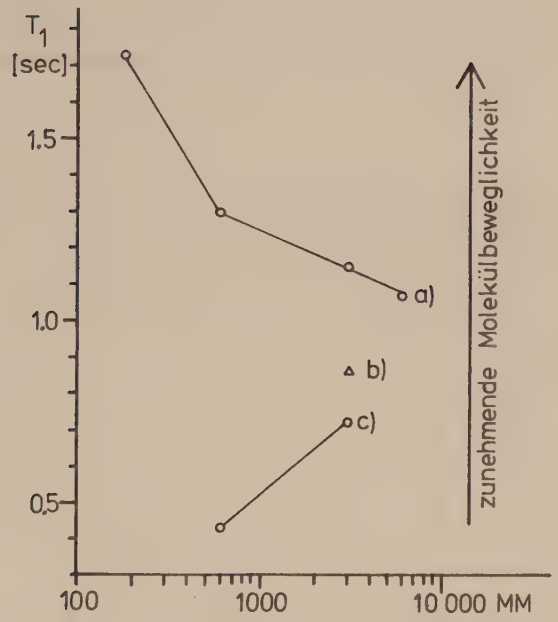


Abbildung 24: T_1-Werte, bzw. Molekülbeweglichkeit in Abhängigkeit der POE-Molmasse. Lösliches POE (a), 1 % DVB/PS-POE (b) und 2 % DVB/PS-POE (c)

Die löslichen POE-Verbindungen (Abb. 24 a) werden mit steigender Kettenlänge geringfügig unflexibler. Eine Abnahme von T_1 und damit der Beweglichkeit mit steigender Molmasse wird auch bei Polyethylen beobachtet[81].

Bei Makromolekülen findet man T_1-Werte für die ^{13}C-Kerne des starren Gerüstes im Bereich von 10^{-6} - 10^{-9} sec[73]. Da noch keine Relaxationszeiten von in Suspension gemessenen Polymeren bekannt sind, wurde im folgenden die Interpretation der Ergebnisse von den löslichen Polymeren übernommen.

Ein gequollenes Polymer ist in seinem Verhalten einem gelösten ähnlicher als einem lösungsmittelfreien.
Wie aus der ansteigenden Intensität des Aromatensignals bei 125 ppm (Abb. 23) ersichtlich ist, liegen die Nulldurchgangszeiten τ_o des mit 1 % DVB vernetzten Polystyrolträgers unter 0.1 sec ($\hat{=} T_1 < 0.14$ sec), woraus eine nur sehr geringe Beweglichkeit der gequollenen Polymermatrix folgt. Im Gegensatz dazu liegen die T_1-Werte für das polystyrolgebundene POE wesentlich höher. Beim immobilisierten POE steigt die Flexibilität mit steigender Kettenlänge an (Abb. 24 c), erreicht beim PS-POE-3000 jedoch noch nicht die Beweglichkeit des ungebundenen POE-3000. Ist der Polystyrolträger anstatt mit 2 % nur mit 1 % DVB vernetzt, also quellfähiger und somit flexibler, nimmt die Beweglichkeit des daran gebundenen POE-3000 nochmals zu (Abb. 24 b).

Eine Verminderung der Beweglichkeit des POE durch Adsorption an das Polystyrol kann ausgeschlossen werden, da bei einer Mischung aus Polystyrol und POE-3000 der selbe T_1-Wert gemessen wird, wie bei reinem löslichen POE-3000.
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Beweglichkeit des gelösten Polyoxyethylens mit steigender Molmasse abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt die Flexibilität des gebundenen Polyoxyethylens mit steigender Molmasse zu. Das immobilisierte POE erreicht bei einer Molmasse von 3000 noch nicht die Flexibilität des löslichen Polyoxyethylens. Allerdings muß betont werden, daß die Beweglichkeit des immobilisierten Polyoxyethylens ein Mittelwert über die gesamte Polymerkette darstellt und daher nicht ausgeschlossen werden kann, daß das freie Kettenende schon dieselbe Mobilität wie das entsprechende ungebundene POE besitzt.

3.2.2. Kinetik der Reaktion eines immobilisierten POE-Spacergebundenen Polymerpeptids mit einem Aktivester

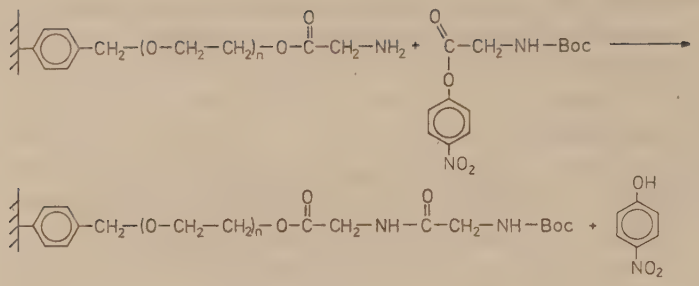
3.2.2.1. Vorbemerkungen

Im folgenden werden die Reaktionsgeschwindigkeiten einer Aminosäureaktivesterkupplung an homogenen und heterogenen Systemen mit denen an spacergebundenen verglichen. Dies sollte einen Rückschluß auf die Frage erlauben, ob sich das freie Spacerende homogen in Lösung bewegt.

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Aktivesterkupplung am festen Träger, sind durch Diffusion, Vernetzungsgrad des Trägers, Lösungsmitteleinflüsse und sterische Effekte sehr unterschiedlich. J.J. Maher et al.[82] findet bei der trägerfreien Kupplung eine ca. 100 mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit als am vernetzten Träger. Beim Vergleich der niedermolekularen Kupplung mit der am unvernetzten Polystyrol und am vernetzten Polystyrol findet R.H. Andreatta[83] ein Verhältnis der Geschwindigkeiten von 3:2:1. In der Liquid-Phase-Peptid-Synthese verläuft die Aktivesterkupplung am löslichen Polymer in derselben Größenordnung ab, wie bei der niedermolekularen Kupplung[84-88].

3.2.2.2. Kinetische Untersuchung

Das PS-POE-Copolymer wird mit BOC-Gly-Anhydrid umgesetzt, die BOC-Gruppe mit HCl/Eisessig abgespalten und anschliessend aus den Werten der Aminosäureanalyse die Beladung des Polymers an Glycin ermittelt. Die Geschwindigkeit der Reaktion (23) des spacergebundenen Glycins mit dem Aktivester BOC-Gly-ONP wird UV-spektrometrisch bestimmt.



(23)

Die kinetische Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion

$$A + B \longrightarrow C + D$$

lautet:

$$\frac{da}{dt} = - k \cdot a \cdot b \qquad (24)$$

k = Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung
a,b = Konzentration der Stoffe A und B zur Zeit t.

Für die Extinktionsänderung ΔE_n bei der Wellenlänge n zur Zeit t gilt das Lambert-Beer-Gesetz[89,90], wobei k mit Hilfe der Extinktionsdifferenzen bestimmt werden kann[91,92]. Es gilt:

$$k = \frac{E_1 - E_{o1}}{(E_{\infty 1} - E_1) \cdot t \cdot a} \qquad (25)$$

a = Konzentration der Stoffe (hier 10^{-3} molar)
E_{o1} = Extinktion zur Zeit t = o bei der Wellenlänge 1
E_1 = Extinktion zur Zeit t bei der Wellenlänge 1
$E_{\infty 1}$ = Extinktion am Ende der Reaktion bei der Wellenlänge 1
t = Zeit in sec

$E_{\infty 1}$ kann aus dem $E/\frac{\Delta E}{\Delta t}$ - Diagramm (Abb. 25) als Schnittpunkt der Geraden mit der E-Achse bestimmt werden.
Die Konzentrationsabnahme des Aktivesters BOC-Gly-ONP bei der Reaktion mit dem Polymerpeptid, wurde durch Extinktionsmessung der überstehenden Lösung bei 260, 265 und 270 nm verfolgt, aus Abb. 25 E_∞ ermittelt und nach Gleichung (25) die Geschwindigkeitskonstante berechnet. In Tabelle 15 sind die Daten der eingesetzten spacergebundenen Peptide zusammengestellt.

Nr.		% DVB	mMol POE / g Copolym.	Gly-Beladung[a)]
1	PS-POE 194 - Gly . HCl	2	2.300	16 %
2	PS-POE 600 - Gly . HCl	2	0.900	19 %
3	PS-POE 3000 - Gly . HCl	2	0.132	38 %
4	PS-POE 3000 - Gly . HCl	1	0.087	57 %

a) bezogen auf den Gehalt an immobilisiertem POE.

Tabelle 15: Eigenschaften der bei der kinetischen Untersuchung eingesetzten Polymerpeptide

Die Abnahme der Glycin-Beladung mit abnehmender Spacerlänge kann auf sterische Behinderung oder einen größeren Anteil an cyclisch gebundenem Spacer zurückgeführt werden (vgl. Kap. 3.1.1.). Beim schwächer vernetzten und damit flexibleren Träger (Tab. 15, Nr. 4) wird eine höhere Beladung erzielt als beim stärker vernetzten (Tab. 15, Nr. 3). Diese Tatsache spricht für eine sterische Behinderung oder zunehmende Diffusionsprobleme bei der Glycin-Kupplung an das Polymer.

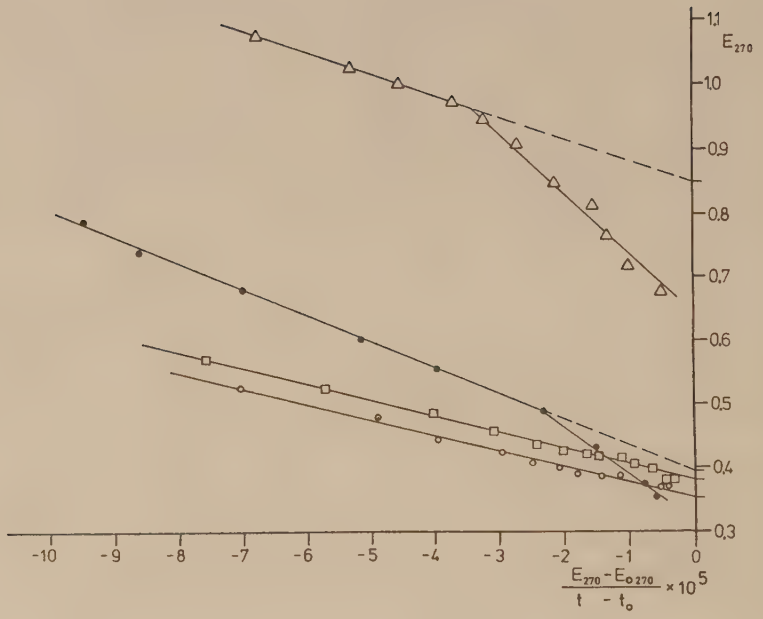


Abbildung 25: $E/\frac{E - E_o}{t - t_o}$ - Diagramm der Reaktion (23), in Acetonitril bei 25.0° C. PS-POE 194-Gly.HCl (△), 1 % DVB-PS-POE 3000-Gly . HCl (●), PS-POE 600-Gly . HCl (□) und PS-POE 3000-Gly . HCl (o).

3.2.2.3. Ergebnisse und Diskussion

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich mit polymergebundenen löslichen und niedermolekularen Reaktionen aufgeführt (Tab. 16).

Nr.	BOC-Gly-ONP + TEA +	k $[mol^{-1}\ sec^{-1}]$	Messung bis n% Umsatz, n =	Beladung $\left[\frac{mMol\ Gly}{mMol\ POE}\right]$ .100	Lit.
1	PS-POE 194-Gly.HCl	0.32[a)]	35	16	
2	PS-POE 600-Gly.HCl	0.38	35	19	
3	PS-POE 3000-Gly.HCl	0.41	40	38	
4	PS-POE 3000-Gly.HCl	0.24[a,b)]	20	57	
5	POE 2000-Gly.HCl	0.016	65	49	87)
6	POE 4000-Gly.HCl	0.017	75	76	87)
7	POE 20 000-Gly.HCl	0.012	57	83	87)
8	POE 20 000-Gly_3.HCl	0.032	86	83	87)
9	$GlyOC_2H_5$.HCl	0.012	80		87)

a) nicht lineare Kinetik, daher nur Anfangsgeschwindigkeit berücksichtigt (vgl. Abb. 25)

b) mit nur 1 % DVB vernetztes Polystyrol

Tabelle 16: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Aktivesterkupplung mit verschiedenen Aminosäurederivaten

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Aktivesters mit den immobilisierten Aminosäuren liegen alle um eine Größenordnung höher als die vergleichbaren mit den löslichen Verbindungen. Zur Klärung dieser signifikanten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten sind noch weitere Untersuchungen notwendig, da allein auf Grund der hier

untersuchten Reaktionen keine Aussage getroffen werden kann.

Mit zunehmender Spacerlänge nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Eine Reaktion des Aktivesters mit eventuell noch vorhandenen freien Spacer-OH-Gruppen, kann durch einen Blindversuch mit PS-POE ausgeschlossen werden.
Beim kürzesten Spacer (Tab. 16, Nr. 1) und bei der schwächer vernetzten Probe (Tab. 16, Nr. 4), konnte nur die Anfangsgeschwindigkeit berechnet werden, da es sich hier um eine nicht lineare Kinetik handelt (vgl. Abb. 25).

Andreatta und Rink[83] finden bei der Aktivesterkupplung am löslichen Polystyrolpeptid ebenfalls eine nicht lineare Kinetik. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit nimmt bei 10 % und 35 % Umsatz ab. Am vernetzten Träger finden sie dagegen eine lineare Kinetik, mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit und einem Gesamtumsatz von 50 %, woraus sie auf chemisch äquivalentes Verhalten der Hälfte der Reaktionszentren schließen. Eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach 50 % Umsatz am festen Träger fanden V. Gut und J. Rudinger[93].

Die hier untersuchten immobilisierten Peptide erreichen nur einen Umsatz von 20-40 %.
Da wie im Kap. 3.1. gezeigt, am festen Träger OH-Gruppen vorhanden sind, ist es möglich, daß auch an diesen Glycinanhydrid gebunden wurde. Eine Aktivesterkupplung an diesem Glycin muß dann der Kinetik am festen Träger folgen und damit langsamer ablaufen. Es liegen somit Zentren verschiedener Reaktivität vor, d.h. das spacergebundene Glycin reagiert schnell mit dem Aktivester, dann nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit auf diejenige am festen Träger ab.

Beim PS-POE 194-Gly (Abb. 25) tritt schon nach kurzer Zeit die Kupplung am festen Träger in Konkurrenz mit der am Spacer, da durch den sehr kurzen Spacer keine Diffusionsbehinderung am festen Träger auftritt und die verschiedenen Reaktionszentren eng benachbart sind.

Ähnliches Verhalten zeigt die Kinetik von 1 % DVB-PS-POE 3000 Gly. Der Spacer ist zwar wesentlich länger, aber die Spacerdichte auf der Trägeroberfläche ist sehr gering und zusätzlich ist der feste Träger durch den geringeren Vernetzungsgrad flexibler. Gegenüber PS-POE 194-Gly tritt hier eine gewisse Behinderung der Kupplung auf der Trägeroberfläche auf, nicht jedoch in dem Maße, wie bei den übrigen Polymeren.
Für die Anwendung der spacergebundenen Systeme in der Peptidsynthese ist es notwendig, daß die Peptidkupplung und die Abspaltung der Schutzgruppe in jedem Schritt quantitativ verläuft. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, entstehen Rumpf- und Fehlsequenzen, was bei der Festkörperpeptidsynthese von E. Bayer et al.[94,96] nachgewiesen wurde. Der geringe Umsatz der spacergebundenen Peptide allein gibt darüber jedoch noch keine Auskunft. Bei den Reaktionen mit linearer Kinetik ist es möglich, daß der Umsatz der spacergebundenen Aminosäure quantitativ verläuft und die am Träger direkt gebundene Aminosäure nur äußerst langsam reagiert. Auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist es dann möglich, unter kinetischer Kontrolle quantitativen Umsatz zu erreichen und so die Bildung von Rumpf- und Fehlsequenzen zu vermeiden.

3.3. Verwendung des spacerbeladenen Polymers als Träger für Hydrierkatalysatoren

Nachdem im vorherigen Kapitel bei der Peptidkupplung ein deutlicher Effekt des Spacerpolymers festgestellt wurde, soll nun der Einfluß des Spacerpolymers in der homogenen Katalyse untersucht werden.

Da eine Bindung der $CpTiCl_2(OR)$-Verbindungen (Kap. 1.1.) an POE nicht möglich war und außerdem die durchgeführten Polymerisationen nur ataktische Polymere lieferten, ist es sinnvoller, spacergebundene Katalysatoren für einen Prozeß

zu verwenden, bei dem die Aktivität sowie die Selektivität gut zu verfolgen sind.

Ein dafür geeigneter Prozeß ist die Hydrierung mit Palladiumkomplexen. Dazu werden in das Polymer Nitrilgruppen eingeführt, an denen $PdCl_2$ komplexiert wird, Diese Pd-Komplexe sind nach der Reduktion hydrieraktiv. Ein für die Untersuchung des Hydrierverhaltens dieser Komplexe geeignetes Substrat ist Pentin-2, da hier festgestellt werden kann, ob die Reaktion bis zum Pentan hin erfolgt, oder auf der Stufe des Pentens stehen bleibt. In letzterem Fall können außerdem noch aus dem Verhältnis von cis- und trans-Penten-2 Rückschlüsse auf die Selektivität des Katalysators gezogen werden. Der spacergebundene Katalysator wird mit dem niedermolekularen, dem am löslichen Polymer und demjenigen direkt am festen Träger gebundenen verglichen.

3.3.1. Vorbemerkungen

Für die Reduktion des Substrats sind vier Grundprozesse entscheidend[97]:

1.) Aktivierung des Wasserstoffs.

Eine Aktiviierung des Wasserstoffs ist nur durch koordinativ ungesättigte Komplexe möglich oder durch koordinativ gesättigte, wenn dabei die Bindungen der Liganden nicht stabiler als die entstehende Metall-Wasserstoffbindung sind.

Es können drei Typen der Wasserstoffaktivierung unterschieden werden:

a) homolytischer Bindungsbruch

$$2\ M^n + H_2 \rightleftharpoons 2\ M^{n+1}H$$

b) homolytischer Bindungsbruch unter Dihydrid-Bildung durch oxidative Addition

$$M^n + H_2 \rightleftharpoons M^{n+2}H_2$$

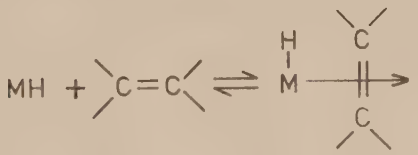
c) heterolytischer Bindungsbruch unter Monohydrid-bildung

$$M^n X + H_2 \rightleftharpoons M^nH + HX$$

Typ b) ist die weitaus häufigste Art der Wasserstoff-Aktivierung.

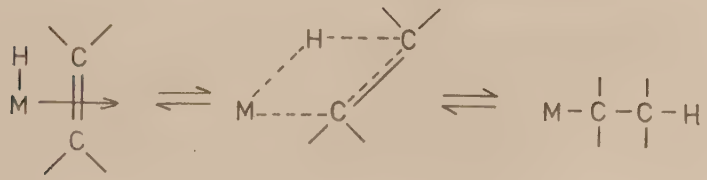
2.) Aktivierung des Substrats

Das Substrat wird unter Bildung eines π-Olefin-Komplexes an das Metall koordiniert. Dabei wird die Doppelbindung geschwächt, so daß eine Hydridübertragung stattfinden kann.



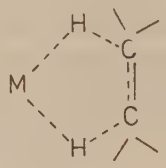
3.) Hydridübertragung

Für die Hydridübertragung wird ein Vierzentrenüber-gangszustand vorgeschlagen.



Dies führt zu einem Metallkomplex, dessen Koordinationszahl um eine Einheit erniedrigt ist.

Für die stereospezifische cis-Addition von Wasserstoff an Olefine wird angenommen, daß beide Hydridliganden eines Metalldihydrids synchron addiert werden.



4.) Produktbildung

Die Abtrennung der Produkte vom Metall kann homolytisch (Fälle a-c) und heterolytisch (Fall d) erfolgen.

a) M^nH (RH) $\longrightarrow$ M^{n-2} + RH_2

b) M^nH + M^n(RH) $\longrightarrow$ 2 M^{n-1} + RH_2

c) M^nH + .RH $\longrightarrow$ M^{n-1} + RH_2

d) HX + M^n(RH) $\longrightarrow$ M^nX + RH_2

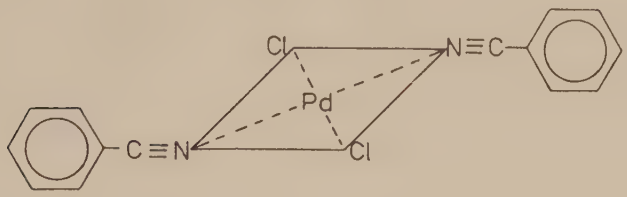
RH ist das halbhydrierte Substrat.

3.3.2. Darstellung der Dinitril-Palladium-Komplexe

3.3.2.1. Darstellung des niedermolekularen Dibenzonitril-Palladium-Komplexes

Die Darstellung des di-Benzonitril-Palladiumchlorid-Komplexes erfolgte nach M.S. Kharasch et al.[98] durch Umsetzung von $PdCl_2$ mit Benzonitril. Anschließend wird der Komplex in n-Propanol mit Wasserstoff reduziert und kann direkt für die Hydrierung verwendet werden.

Abb. 26b zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum des quadratisch planaren di-Benzonitril-Palladiumdichlorid-Komplexes.



Im Vergleich zum Benzonitril-Spektrum (Abb. 26 a) findet man im Bereich von 120-135 ppm ein Multiplett, was auf die $PdCl_2$-Koordination am Nitril-Stickstoff zurückzuführen ist.

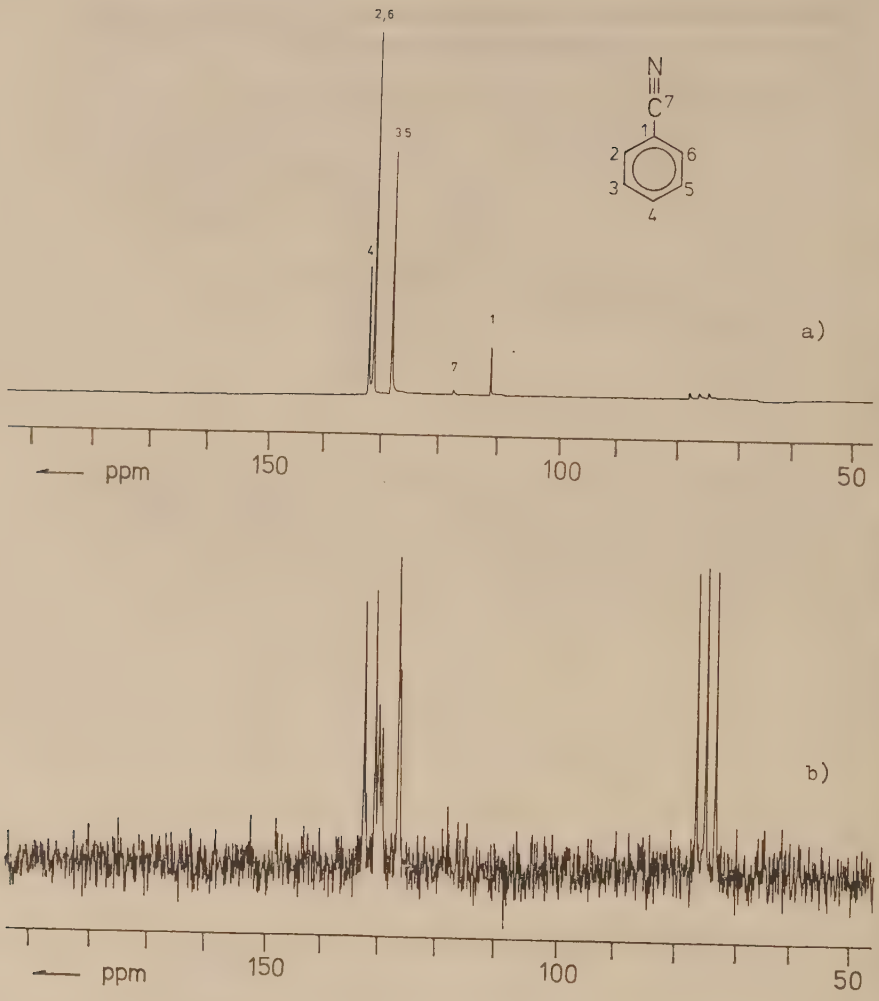
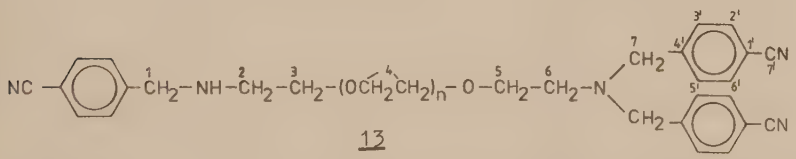


Abbildung 26: ^{13}C-NMR-Spektrum von Benzonitril (a) und $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ (b) in $CDCl_3$

3.3.2.2. Darstellung des POE-gebundenen di-Benzonitril-Palladiumdichlorid-Komplexes

a) Darstellung des löslichen Trägers

Als Ausgangspolymer diente 1,ω-Diamino-POE 3000. Dieses ist nach M. Mutter[99] durch Umsetzung des POE-Tosylats mit Kalium-Phtalimid und anschließender Hydrazinolyse mit 90 % Beladung an freien Aminogruppen darstellbar. Die Alkylierung der endständigen primären Aminogruppen mit p-Cyanobenzylchlorid in Gegenwart einer Base führte zur Verbindung 13. Die Beladung an Benzonitrilgruppen wurde aus dem Stickstoff-Gehalt ermittelt und erreichte 70 %, bezogen auf die Aminogruppen. Es liegen somit freie Aminogruppen und mit dem Benzonitrilderivat mono- und disubstituierte Aminogruppen vor. Dies ist auch aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 27) ersichtlich.
Zuordnungen der Resonanzen auf Grund von Inkrementberechnungen[48] der Verbindung 13 aus Abb. 27:



13

	C:	1	2	3	4	5	6	7	2',6'	3',5'	4'
δ [ppm]	ber.:	55,0	49,8	71,8	70,6	63,5	56,4	61,8	132,0	129,2	143,4
	gef.:	52,7	48,3	70,49			58,5	61,6	132,1	129,1	145,1

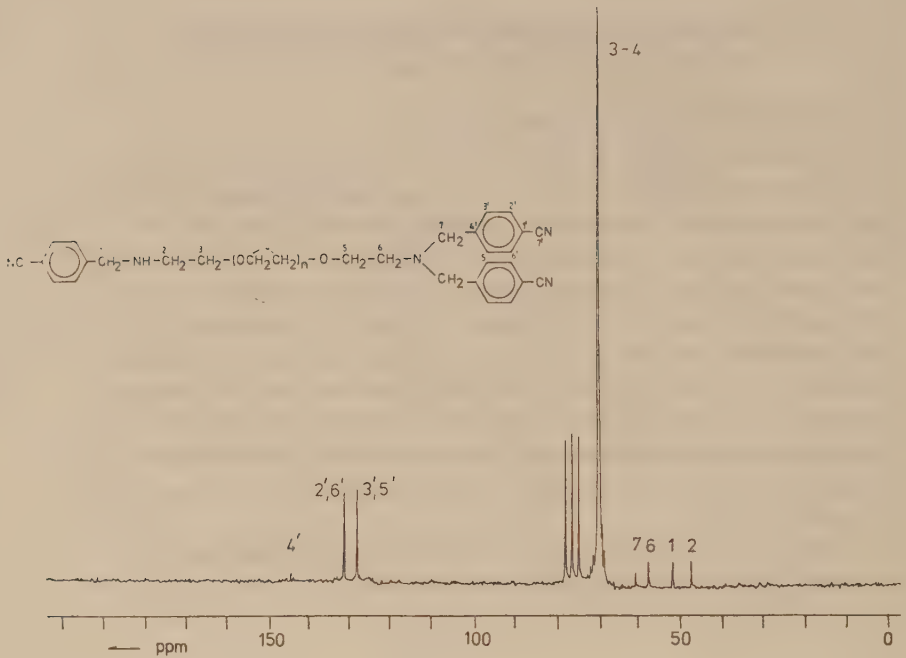


Abbildung 27: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung 13 in $CDCl_3$

b) Umsetzung des Trägerpolymers mit $PdCl_2$

Das mit Benzonitrilendgruppen beladene POE wird analog wie der niedermolekulare Komplex mit $PdCl_2$ umgesetzt und in n-Propanol mit Wasserstoff reduziert. Bei längerem Stehenlassen in Lösung, fällt der nichtreduzierte Pd-Komplex zum Teil aus. Grund dafür ist die Möglichkeit der intermolekularen Vernetzung bei der Komplexbildung mit $PdCl_2$. Der Pd-Gehalt wurde durch Atomabsorption ermittelt und ergbit einen Gehalt von 0.02 mMol Pd/g Polymer (≙ 2.2 mg Pd/g Polymer), entsprechend einer Pd-Beladung von 17 %, bezogen auf den Gehalt an Nitrilgruppen.

Nach der Fällung des polymeren Pd-Komplexes in Ether, ergab eine erneute Bestimmung des Pd-Gehaltes exakt die gleiche Beladung, was auf die Ausbildung eines stabilen Komplexes hinweist. Im Gegensatz dazu wird durch nicht funktionalisiertes POE der niedermolekulare Benzonitril-Pd-Komplex wohl teilweise komplexiert, aber beim Umfällen und bei der Reduktion fällt elementares Palladium aus[100], was hier nicht beobachtet wird.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum des polymeren Pd-Komplexes (Abb. 28) ist im Aromatenbereich zwischen 130 und 135 ppm eine ähnliche Multiplett-Struktur wie beim niedermolekularen Pd-Komplex (Abb. 26 b) zu erkennen.

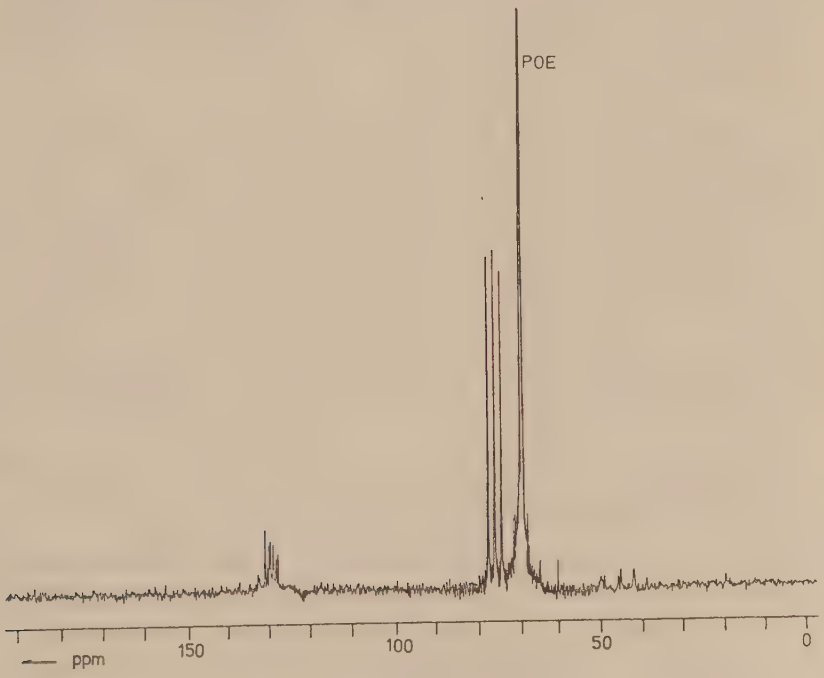


Abbildung 28: ^{13}C-NMR-Spektrum des POE-Benzonitril-$PdCl_2$-Komplexes in $CDCl_3$

Im aliphatischen Bereich tritt gegenüber dem Pd-freien Polymer eine Verschiebung der Resonanzen auf (vgl. Abb. 27).

3.3.2.3. Darstellung des immobilisierten Palladium-Komplexes

a) Darstellung eines vernetzten polymeren Benzylnitrils

Chlormethyliertes, mit 2 % DVB vernetztes Polystyrol (5.2 mMol Cl/g) wird in DMF mit Natriumcyanid nach T. Kusana et al.[101] umgesetzt. Aus den Werten der Elementaranalyse ergibt sich eine Nitrilbeladung von 90.4 %, der Chlorgehalt beträgt nur noch 6 %. Die Ringsubstitution beträgt somit 66 %, d.h. im statistischen Mittel tragen zwei benachbarte Ringe je eine Nitrilgruppe, der dritte Ring ist unsubstituiert.

b) Komplexierung von $PdCl_2$ durch das polymere Benzonitril

Das in organischen Lösungsmitteln unlösliche $PdCl_2$ kann für die Umsetzung des ebenfalls unlöslichen Nitrilpolymers nicht verwendet werden. Geeignet ist dagegen das lösliche Li_2PdCl_4, welches aus LiCl und $PdCl_2$ einfach darstellbar ist[102]. Durch einfachen Ligandenaustausch in Ethanol wird $PdCl_2$ an das Nitrilpolymer gebunden. Ein Blindversuch mit chlormethyliertem Polystyrol und Li_2PdCl_4 zeigte keine Adsorption von $PdCl_2$.

Der aus der Atomabsorption erhaltene Pd-Gehalt von 0.046 mMol Pd/g Polymer (≙ 4.97 mg Pd/g) entspricht einer Pd-Beladung vom 2 %, bezogen auf die Nitrilgruppen.

Die geringe Beladung kann einerseits auf Diffusionsprobleme bei der Komplexierung am festen Träger, der in Ethanol nur wenig quellfähig ist, zurückgeführt werden. Andererseits ist aus Abb. 29 ersichtlich, daß außerdem die Nitrilgruppen eine ausreichende Flexibilität besitzen müssen, um das $PdCl_2$ zu komplexieren. Weiterhin werden auf Grund des geringen

Quellvermögens in Ethanol bevorzugt nur Nitrilgruppen auf der Harzoberfläche für eine Komplexbildung befähigt sein.

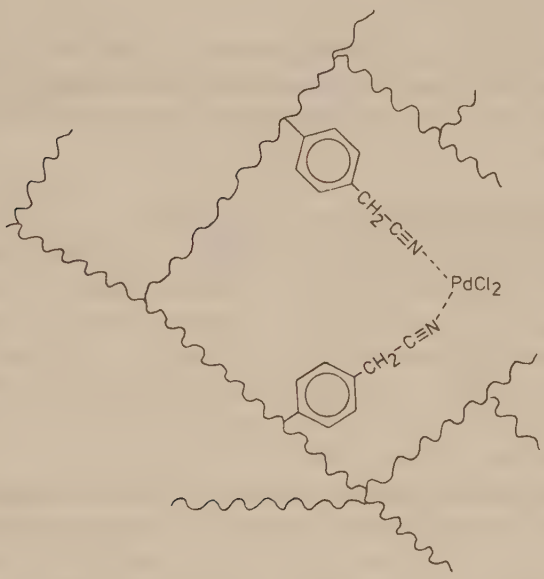


Abbildung 29: Komplexierung von $PdCl_2$ am vernetzten Nitrilpolymer

3.3.2.4. Darstellung des immobilisierten, POE-spacergebundenen Palladium-Komplexes

a) Darstellung des Spacerpolymers

Ein mit 2 % DVB vernetztes, chlormethyliertes Polystyrol (5.2 mMol Cl/g) wird mit 1,ω-Diamino-POE-3000 in Gegenwart einer Base umgesetzt. Aus dem Sauerstoff-Gehalt (Gleichung (16), Kap. 3.1.) des Copolymers ergibt sich ein POE-Gehalt

von 0.125 mMol POE/g Copolymer, entsprechend einer Beladung von 38.5 %. Im IR-Spektrum (Abb. 40, Kap. C.3.5.3.1.) tritt die für POE charakteristische, starke Etherbande bei 1100 cm^{-1} auf.

Das Amino-POE-PS-Copolymer wird nun analog dem löslichen Trägerpolymer mit p-Cyanobenzylchlorid alkyliert und anschließend mit einer 10%-igen Lösung von N-Methylmorpholin in Dioxan gewaschen, um entstandenes Amin-Hydrochlorid zu entfernen.

b) Beladung des Spacerpolymers mit $PdCl_2$

Zur Darstellung des spacergebundenen Pd-Komplexes wird das Polymer mit löslichem Li_2PdCl_4 umgesetzt. Der Pd-Komplex bildet sich zu 72 %, bezogen auf den POE-Gehalt, was einer Pd-Beladung von 0.09 mMol Pd/g Polymer bzw. 9.5 mg Pd/g Polymer entspricht. Amino-POE-PS, welches wie oben beschrieben mit Li_2PdCl_4 behandelt wurde, zeigte im Kontrollversuch keine hydrierende Eigenschaften.

Die wesentlich höhere Pd-Beladung des Spacerpolymers gegenüber dem direkt an den festen Träger gebundenen Pd-Komplex, deutet auf die hohe Flexibilität des Spacers hin. Außer dem mit dem Benzonitril disubstituiertem Amino-POE-PS kann auf Grund der Beweglichkeit des Spacers auch monosubstituiertes Polymer zur Komplexbildung (vgl. Abb. 30) herangezogen werden, was jedoch zur Vernetzung der Spacer führt.

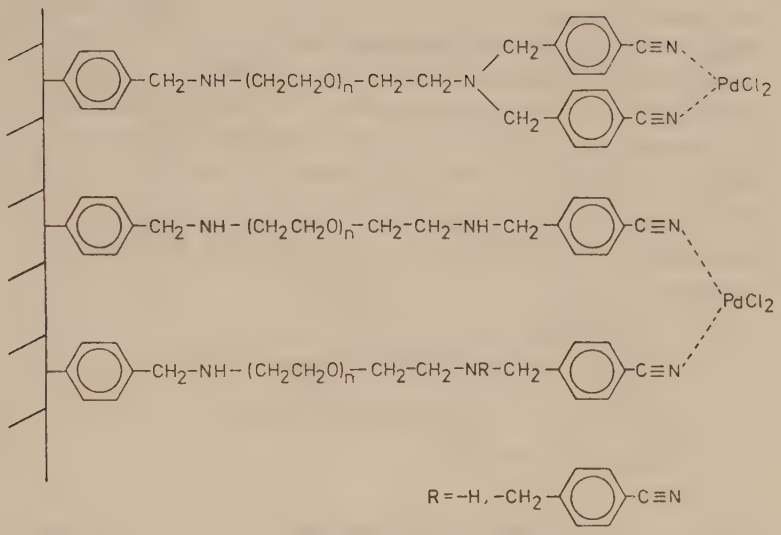


Abbildung 30: Möglichkeiten der Pd-Komplexierung an unterschiedlich substituierten Spacerenden

3.3.3. Hydrierversuche von Pentin-2 mit Palladium-di-Nitril-Komplexen

Alle Hydrierversuche wurden unter gleichen, folgenden Bedingungen durchgeführt:

Pd-Konzentration	: 0.2 mg Pd in 25 ml n-Propanol = 0.075 mMol Pd/l
Pentin-2 Konzentration	: 1 mMol
Verhältnis Pentin-2 : Pd	: 500 : 1
Temperatur	: 25° C

Mit einer Meßbürette wurde die Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt und daraus der Umsatz ermittelt. Zur Bestimmung des Verhältnisses von Pentan : trans-Penten : cis-Penten, wurden aus dem Gasraum durch ein Septum Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht. Die Auswertung erfolgte graphisch nach der 100 %-Methode.

Folgende Palladium-Komplexe wurden für die Hydrierung verwendet:

14 $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$

15 POE 3000-$N(CH_2-C_6H_4-CN)_2PdCl_2$

16 PS-POE 3000-$N(CH_2-C_6H_4-CN)_2PdCl_2$

17 PS-$(CH_2-CN)_2PdCl_2$

3.3.3.1. Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Abbildungen zeigen den Pentan, trans-Penten und cis-Penten-Gehalt in Abhängigkeit vom Umsatz, für die verschiedenen Palladium-Komplexe.

Die Bezeichnungen sind in den Abbildungen 31-34 dieselben:

Pentan	.
trans-Penten	x
cis-Penten	o
Pentan + trans-Penten	Δ

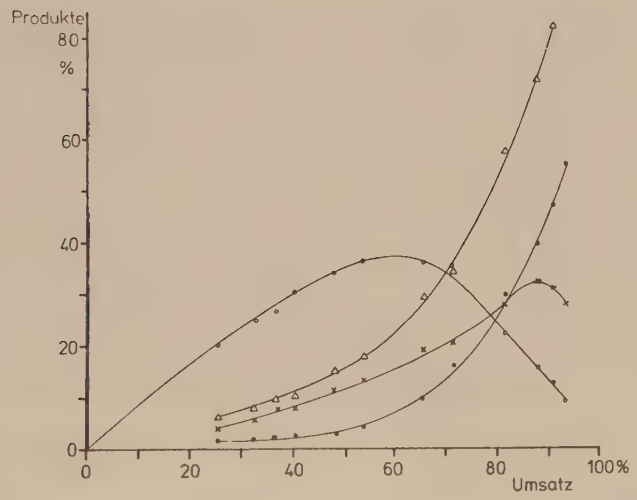


Abbildung 31: Produktverteilung für die mit $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ (14) katalysierte Hydrierung von Pentin-2

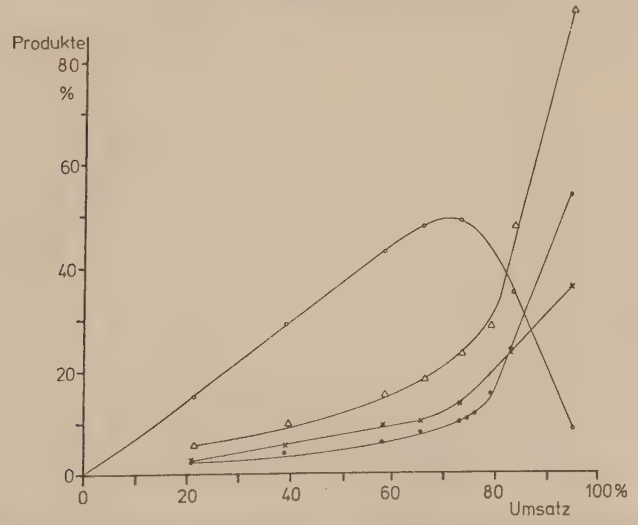


Abbildung 32: Produktverteilung für die mit POE 3000-N-$(CH_2C_6H_4CN)_2$-$PdCl_2$ (15) katalysierte Hydrierung von Pentin-2

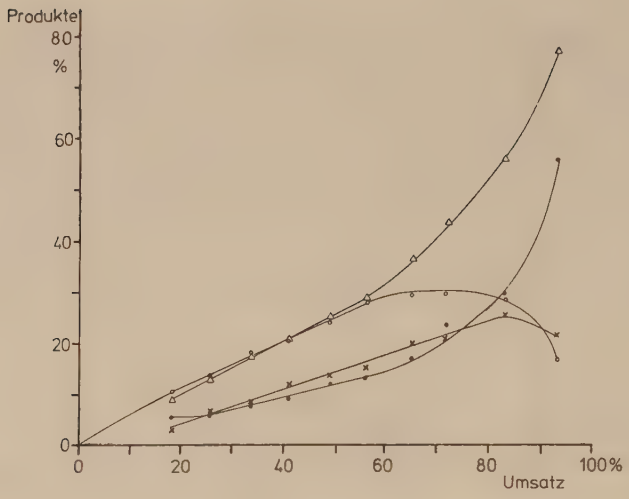


Abbildung 33: Produktverteilung für die mit PS-POE 3000-N-$(CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CN)_2PdCl_2$ (16) katalysierte Hydrierung von Pentin-2

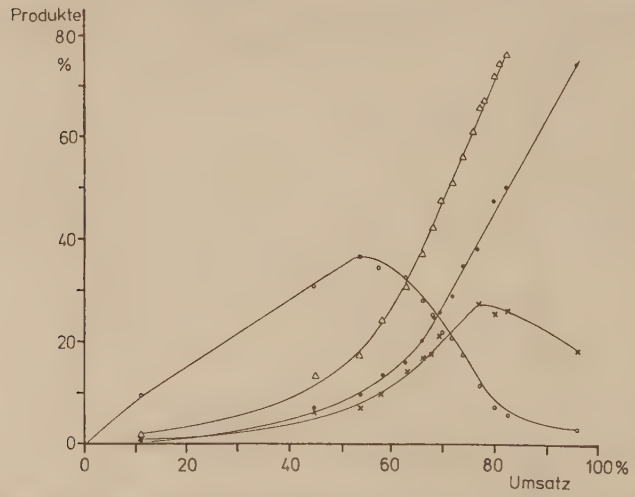


Abbildung 34: Produktverteilung für die mit PS-$(CH_2\text{-}CN)_2PdCl_2$ (17) katalysierte Hydrierung von Pentin-2

Allen Komplexen gemeinsam ist die bevorzugte Hydrierung von Pentin-2 zu cis-Penten-2. Erst ab dem maximal erreichbaren cis-Penten-Anteil, steigt die Bildung von trans-Penten und Pentan stark an. Das selbe Ergebnis für die Hydrierung von Hexin-2 mit löslichen polystyrolgebundenen Pd-Phosphin-Komplexen erhält J. Meyer-Tischler[25]. Er fand zusätzlich jedoch Isomerisierungsprodukte des Alkens, die hier jedoch nicht gebildet werden. Das Hydrierverhalten von POE-N$(CH_2$-C_2H_4-CN$)_2PdCl_2$ (Abb. 33) unterscheidet sich von den anderen dadurch, daß Pentan und trans-Penten erst bei hohem Umsatz in wesentlicher Menge entstehen. Außerdem nimmt hier der trans-Penten-Anteil gegen Reaktionsende nicht ab.

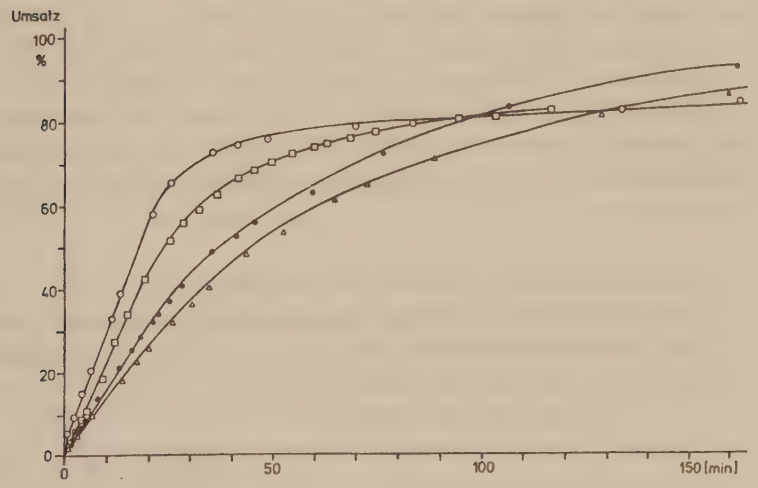


Abbildung 35: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Pentin-2-Hydrierung mit POE 3000-N$(CH_2$-C_6H_4-CN$)PdCl_2$ (o), PS-$(CH_2$-CN$)_2PdCl_2$ (□), PS-POE 3000-N$(CH_2$-C_6H_4-CN$)_2PdCl_2$ (.) und $(C_6H_5$-CN$)_2PdCl_2$ (Δ).

Nach Abb. 35 erreicht der an das lösliche Polymer gebundene Pd-Komplex die höchste Anfangsgeschwindigkeit, gefolgt vom immobilisierten. Allerdings verlangsamt sich die Hydriergeschwindigkeit ab 70 bzw. 60 % Umsatz beträchtlich. Der Grund für die Verlangsamung liegt in der Isomerisierung des cis- zum trans-Alken, die bei diesem Umsatz verstärkt einsetzt (vgl. Abb. 32 und 34).

Im Gegensatz dazu findet man beim spacergebundenen und niedermolekularen Pd-Komplex geringere Anfangsgeschwindigkeiten, die sich bis über 80 % Umsatz nicht wesentlich verlangsamen. Bei diesen beiden Komplexen erreicht die Isomerisierung zum trans-Alken schon bei geringen Umsätzen höhere Werte.

Die Summe von Pentan und trans-Penten (Abb. 33) ist bei dem spacergebundenen Pd-Komplex bis 50 % Umsatz identisch mit dem Gehalt an cis-Penten. Das entstandene cis-Penten wird demnach sofort zum trans-Penten isomerisiert und bzw. oder zum Pentan hydriert. Dies kann auf die behinderte Abdiffusion der Produkte in der spacerbeladenen Harzoberfläche zurückgeführt werden.

3.3.3.2. Selektivität der Palladium-Komplexe

Bei 90 % Umsatz erreicht das Pentan/Penten-Verhältnis (Tab. 17) für die Hydrierung mit dem direkt am festen Träger gebundenen Pd-Komplex 17 den höchsten Wert.

Verbindung	Pentan:cis-:trans-Penten	$\frac{\text{Pentan}}{\text{Penten}}$	$\frac{\text{trans-}}{\text{cis-}}$ Penten
14	3.5 : 1 : 2.5	1.0	2.5
15	1.7 : 1 : 1.4	0.7	1.4
16	2.0 : 1 : 1.0	1.0	1.0
17	8.9 : 1 : 3.0	2.2	3.0

Tabelle 17: Produktverhältnisse bei 90 % Umsatz

Der am löslichen Polymer gebundene Komplex 15 verschiebt dieses Verhältnis etwas zu Gunsten des Pentens und bei den zwei restlichen entstehen gleiche Mengen an Pentan und Penten. Eine ausgeprägte Selektivität ist am Ende der Hydrierung also nicht erkennbar.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man vergleicht, bis zu welchem Umsatz ein Produkt mit 90 % Ausbeute gebildet wird (Tab. 18).

Verbindung	90 % Penten bis n % Umsatz n =	t [min]	90 % cis-Penten bis n % Umsatz n =	t [min]
14	46	40	40	33
15	73	35	41	14
16	45	32	23	14
17	54	27	34	15

Tabelle 18: Selektivität der Katalysatoren in Abhängigkeit des Umsatzes

Der lösliche polymergebundene Komplex 15 besitzt demnach eine Selektivität für die cis-Penten-Bildung, außerdem erreicht er auch die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist auf die Schutzkolloidwirkung des Polyoxyethylens zurückzuführen. Für den niedermolekularen Komplex 14 bewirken auch andere Polymere als Schutzkolloid eine Steigerung der Selektivität[100].

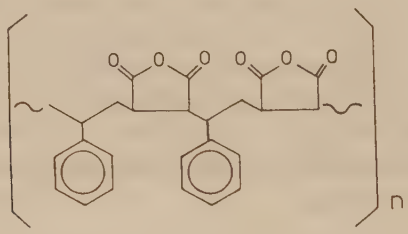
Die jedoch insgesamt nicht sehr stark ausgeprägte Selektivität deutet auf das Vorhandensein von Reaktionszentren unterschiedlicher Reaktivität hin.

3.4. Verwendung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers als Trägerpolymer für POE-Spacer

Um eine Bindung von POE mit einer Molmasse über 3000 an ein Trägerpolymer zu erreichen, wären u.a. folgende Eigenschaften des Trägerpolymers wünschenswert:

1.) Eine reaktivere Kupplung als die Etherbildung
2.) Reaktionsführung in homogener Phase um eine Bindung langer POE-Ketten zu erleichtern.

Diese Voraussetzungen erfüllt ein, durch radikalische Polymerisation darstellbares alternierendes Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid[103]:



Die Darstellung von POE-Estern aus Anhydriden gelingt in ausgezeichneten Ausbeuten, was auch aus der Liquid-Phase-Peptid-Synthese bekannt ist[30].

Das Trägerpolymer ist nur in THF oder Dioxan löslich und ermöglicht somit eine POE-Esterbildung in homogener Phase. Weitere Reaktionen am Spacerende könnten dann in Lösungsmitteln, in denen das Trägerpolymer unlöslich und der Spacer löslich ist, durchgeführt werden.

Zur Esterbildung wurde das in THF gelöste Trägerpolymer mit gelöstem POE 3000 im Verhältnis 1:1 zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Eine Fällung war nur in Ether möglich, in dem auch POE unlöslich ist. Eine Trennung durch

Der am löslichen Polymer gebundene Komplex 15 verschiebt dieses Verhältnis etwas zu Gunsten des Pentens und bei den zwei restlichen entstehen gleiche Mengen an Pentan und Penten. Eine ausgeprägte Selektivität ist am Ende der Hydrierung also nicht erkennbar.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man vergleicht, bis zu welchem Umsatz ein Produkt mit 90 % Ausbeute gebildet wird (Tab. 18).

Verbindung	90 % Penten bis n % Umsatz n =	t [min]	90 % cis-Penten bis n % Umsatz n =	t [min]
14	46	40	40	33
15	73	35	41	14
16	45	32	23	14
17	54	27	34	15

Tabelle 18: Selektivität der Katalysatoren in Abhängigkeit des Umsatzes

Der lösliche polymergebundene Komplex 15 besitzt demnach eine Selektivität für die cis-Penten-Bildung, außerdem erreicht er auch die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist auf die Schutzkolloidwirkung des Polyoxyethylens zurückzuführen. Für den niedermolekularen Komplex 14 bewirken auch andere Polymere als Schutzkolloid eine Steigerung der Selektivität[100].

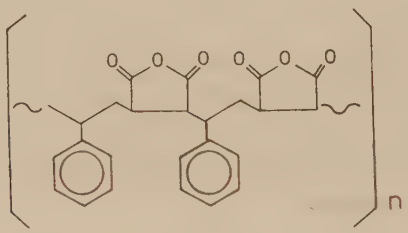
Die jedoch insgesamt nicht sehr stark ausgeprägte Selektivität deutet auf das Vorhandensein von Reaktionszentren unterschiedlicher Reaktivität hin.

3.4. Verwendung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers als Trägerpolymer für POE-Spacer

Um eine Bindung von POE mit einer Molmasse über 3000 an ein Trägerpolymer zu erreichen, wären u.a. folgende Eigenschaften des Trägerpolymers wünschenswert:

1.) Eine reaktivere Kupplung als die Etherbildung
2.) Reaktionsführung in homogener Phase um eine Bindung langer POE-Ketten zu erleichtern.

Diese Voraussetzungen erfüllt ein, durch radikalische Polymerisation darstellbares alternierendes Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid[103]:



Die Darstellung von POE-Estern aus Anhydriden gelingt in ausgezeichneten Ausbeuten, was auch aus der Liquid-Phase-Peptid-Synthese bekannt ist[30].

Das Trägerpolymer ist nur in THF oder Dioxan löslich und ermöglicht somit eine POE-Esterbildung in homogener Phase. Weitere Reaktionen am Spacerende könnten dann in Lösungsmitteln, in denen das Trägerpolymer unlöslich und der Spacer löslich ist, durchgeführt werden.

Zur Esterbildung wurde das in THF gelöste Trägerpolymer mit gelöstem POE 3000 im Verhältnis 1:1 zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Eine Fällung war nur in Ether möglich, in dem auch POE unlöslich ist. Eine Trennung durch

Fällung von unumgesetztem POE war daher nicht möglich. Die Löslichkeit des POE-veresterten Trägerpolymers ist auf die solubilisierende Wirkung der POE-Seitenketten zurückzuführen, woraus auf einen hohen Veresterungsgrad geschlossen werden kann. In diesem Copolymer überwiegt demnach die Löslichkeitseigenschaft des POE's diejenige des Trägerpolymers.

Bei einer heterogenen Reaktionsführung der Veresterung in Toluol, in dem das Trägerpolymer unlöslich ist, fand auf Grund des IR-Spektrums keine Veresterung statt.

Ein Ausweg ist die Vernetzung des Trägerpolymers mit DVB. Allerdings ist dann eine homogene Esterbildung nicht mehr möglich.

Das in THF suspendierte, mit 2 % DVB vernetzte Trägerpolymer wurde mehrere Tage mit POE 3000 bei Raumtemperatur umgesetzt. Es war anschließend nicht filtrierbar und fiel selbst nach der Behandlung mit Methanol in einer zähelastischen Form an.
Eine noch stärkere Vernetzung und somit eine verringerte Quellbarkeit würde jedoch wieder zu einer Abnahme der Beladung mit POE führen und wurde daher nicht durchgeführt.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Abkürzungen

AN	:	Acrylnitril
BOC	:	tert.-Butoxycarbonyl
Cp-	:	Cyclopentadienyl-
DCCI	:	Dicyclohexylcarbodiimid
DMF	:	Dimethylformamid
DMSO	:	Dimethylsulfoxid
DVB	:	Divinylbenzol
FT	:	Fourier-Transform
GC	:	Gaschromatographie
Gly	:	Glycin
MM	:	Molmasse
-ONP	:	p-Nitrophenyl-
PAN	:	Polyacrylnitril
POE 3000	:	Polyoxyethylen mit der Molmasse 3000
POE-ONa	:	POE-di-Natriumsalz
PS	:	chlormethyliertes - sofern nicht anders angegeben - mit 2 % DVB vernetztes Polystyrol
PS-POE	:	PS-POE-Pfropfcopolymer
RT	:	Raumtemperatur
TEA	:	Triethylamin
THF	:	Tetrahydrofuran

1.2. Verwendete Geräte

^{13}C-CP/MAS-Festkörper NMR: Bruker CXP 300 Spektrometer.

NMR-Lösungsspektren: Bruker WH 90 und WP 80 Spektrometer.

^{13}C-Relaxationszeitmessungen: Bruker WH 90 Spektrometer mit dem Aspect 2000 Datensystem.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord.

Atomabsorption: Beckmann 1248.

Ostwald-Viskosimeter: Schott & Gen.

FIR-Spektren: Bruker FT-FIR-Spektrometer IFS 114c*).

Schmelzpunktsapparat: nach D. Tottoli der Fa. Büchi, Schweiz.

Polarimeter: Perkin-Elmer 241.

Aminosäureanalysator: Biotronik LC 6000 E.

Gaschromatograph: Carlo Erba, Fractovap 2101 AC.

Für die kinetischen Messungen wurden folgende Geräte verwendet:

Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Doppelmonochromator M 4 Q III und Spaltautomatik.

1mm Quarzküvetten mit Teflonstopfen der Firma Hellma, Nr. 110QS.

---

*) Ich danke Herrn G. Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren.

1.3. Chemikalien und Reagenzien

Titanocendichlorid (FLUKA) wurde im Soxleth mit Chloroform extrahiert und getrocknet.

Cyclopentadienyltitantrichlorid wurde nach R.D. Gorsich[47] dargestellt.

p-Tolunitril: MERCK
Natriumhydrid: MERCK
Natriumdispersion 50 % in Praffin wurde selbst dargestellt.
Acetonitril: Uvasol^{R} MERCK
DC-Platten: Kieselgel 60 mit Fluorescencindikator, MERCK.
DCCI wird im Hochvakuum destilliert und als 2molare Lösung in Methylenchlorid eingesetzt.
N-Methylmorpholin: MERCK
Triethylamin wurde über Ninhydrin unter Schutzgas gekocht und über eine Drehbandkolonne destilliert.
1.2n-HCl/Eisessig bildet sich beim Einleiten von HCl-Gas in 1 l, über P_4O_{10} getrocknetem, Eisessig. Dabei nimmt das Gewicht der Lösung um 42 g zu.
Argon-Spezial: Messer-Griesheim
Stickstoff: 99.995 % Messer-Griesheim
(-)-Menthol: EGA
Dibenzo-18-krone-6: MERCK
Benzo-15-krone-5 wurde nach C.J. Pedersen[113] dargestellt.
Polyoxyethylen mit den Molmassen 600, 3000 und 6000 (Chemische Werke HÜLS) wurde zweimal aus abs. THF in abs. Ether gefällt und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.
Tetraethylenglykol, (MERCK) wurde drei Tage im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.
P_4O_{10}: MERCK, Sicapent^{R}
Divinylbenzol: 50 %-ige Lösung in Ethylstyrol (FLUKA)
p-Cyanobenzylchlorid wurde durch radikalische Chlorierung von p-Tolunitril dargestellt[111].
Pentin-2: MERCK
Palladium-II-chlorid: EGA

1.4. Lösungsmittel

Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gereinigt und gegebenenfalls mit Stickstoff oder Argon gesättigt.

THF, Dioxan und Diethylether wurden unter Schutzgas mit Natriumdispersion und Benzophenon bis zur Violettfärbung am Rückfluß gekocht und anschließend destilliert.

Für die Polymerisationsansätze wurden Toluol mit Calciumhydrid und Methanol mit Magnesium getrocknet und unter Schutzgas destilliert.

Methylenchlorid wurde über Kaliumcarbonat destilliert.

Alle anderen Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften im "Oganikum" [112] gereinigt.

2. Analytik

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt *).

2.1. Bestimmung der Molmassen von PAN

Die Molmassen der PAN-Proben wurden mit einem Ostwald-Viskosimeter[58] bestimmt. Vermessen wurden 0.03 - 0.2 %-ige Lösungen von PAN in DMF, bei 25.0° C, wobei die Konzentrationen so gewählt sind, daß die Durchlaufzeiten der Lösungen kleiner als die doppelte Durchlaufzeit des Lösungsmittels sind. Der Kapillardurchmesser beträgt 0.4 mm, die Durchlaufzeit des Lösungsmittels t_o = 60.8 sec.

Die Grenzviskositäten $[\eta]$ wurden nach der Näherung von Schulz und Blaschke[104] berechnet:

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{sp}}{c}}{1 + 0.28\,\eta_{sp}}$$

Aus der Grenzviskosität erhält man über die Mark-Houwink-Staudinger-Gleichung

$$[\eta] = K_m \cdot P^{\alpha}$$

den mittleren Polymerisationsgrad P bzw. das Viskositätsmittel M_η. Für die Konstanten wurden die von Cleland und Stockmayer[105] ermittelten Werte $K_m = 2.33.10^{-2}$ und $\alpha = 0.75$ verwendet.

---

*) Ich danke Herrn Wurmstich für die Durchführung der Elementaranalysen.

2.2. Durchführung der ^{13}C-Relaxationszeitmessungen

Die Messungen wurden an einem Bruker WH 90 NMR-Spektrometer mit dem Datensystem Aspect 2000 durchgeführt. Die Phasenkorrektur erfolgte automatisch. Gemessen wurde mit Probenrotation.

Lösungsmittel : $CDCl_3$:Aceton-d_6 wie 2:1, ρ = 1.294 g/ml, mit Argon gesättigte Lösung
Substanzmenge : 200 mg
Meßfrequenz : 21.268 MHz
Meßtemperatur : 303 K
90°-Pulswinkel : 16 µsec

Die Bestimmung des 90°-Pulswinkels erfolgte durch die 180°-90°-Methode.

Um bei den immobilisierten Verbindungen eine stabile Suspension zu bekommen, wurde die Lösungsmitteldichte durch Zugabe geringer Mengen an $CDCl_3$ oder Aceton-d_6 exakt auf die Dichte des Polymers abgestimmt.

Polymer	$\frac{\text{mMol POE}}{\text{g PS}}$	D [sec]	NS	τ [sec]
POE 194	-	30	12	0.4 - 2.4
POE 600	-	10	4	0.5 - 1.3
POE 3000	-	10	4	0.1 - 1.3
POE 6000	-	10	4	0.5 - 1.3
PS-POE 600	0.95	10	60	0.1 - 1.0
1 % DVB-PS-POE 3000	0.09	10	320	0.1 - 1.0
2 % DVB-PS-POE 3000	0.10	30	48	0.1 - 1.0
Mischung aus PS und POE 3000	150 mg PS + 50 mg POE	20	6	0.1 - 1.0

D = Delay, Wartezeit zwischen zwei Experimenten (vgl. Abb. 20).
NS = Zahl der akkumulierten Spektren für einen τ-Wert.

Tabelle 19: Meßbedingungen für die ^{13}C-Relaxationszeitbestimmungen

Um die Ausbildung eines Rotationsellipsoids an der Probenoberfläche und eine unerwünschte Diffusion in der Probe zu vermeiden, wurde das Probenvolumen oben durch einen Teflon-Plug abgeschlossen. Dadurch kann auch ein Gasaustausch und somit eine paramagnetische Verunreinigung durch Luftsauerstoff verhindert werden.

Fehlerquellen:

Die Verunreinigung mit paramagnetischen Substanzen führt besonders bei T_1-Werten über 10 sec. zu einer Verringerung der Relaxationszeiten[73]. Durch die Verwendung eines Teflon-Plugs werden keine paramagnetischen Verunreinigungen eingeschleppt[106]. Ebenso hat die Diffusion in der Probe im Zusammenhang mit Feldinhomogenitäten keinen erkennbaren Einfluß auf die Relaxationszeit[106]. An die Genauigkeit der 90°-Pulsbestimmung werden bei der IRFT keine so hohen Anforderungen gestellt, wie bei anderen Meßmethoden[75]. Systematische Fehler werden bei einem Delay $D > 5.T_{1max}$ nicht beobachtet[75].

2.3. Bestimmung des Palladiumgehaltes mit Hilfe der Atomabsorption*)

Die schwach saure Lösung von vollständig löslichen Substanzen wurde direkt zur Atomabsorptionsmessung verwendet.

Von unlöslichen Verbindungen, wie die immobilisierten Pd-Verbindungen, wurden ca. 10 mg Substanz in einer Mischung aus o.5 ml konz. Schwefelsäure (Suprapur^R, Merck) und 0.5 ml konz. Salpetersäure (Suprapur^R, Merck) in einen kleinen Autoklaven mit Tefloneinsatz gegeben. Nach drei bis vier Stunden Reaktion bei 160° C wurde der Autoklav abgekühlt, der Teflonbecher mit dest. Wasser ausgespült und auf 10 ml Lösung verdünnt. Diese Lösung wurde direkt zur Atomabsorp-

*) Ich danke Herrn Diplomchemiker R. Thiel für die Durchführung der Messungen.

tionsmessung verwendet. Als Eichlösung diente ein Standard von $PdCl_2$ in salzsaurer Lösung.

2.4. Aminosäureanalysen*)

Die Proben wurden wie folgt vorbereitet:

Ca. 1 Mikromol Polymerpeptid wird in ein druckfestes verschließbares Gläschen eingewogen und ca. 1.5 ml 6 normale HCl dazugegeben. Die Hydrolyse erfolgt bei 110° C während 24 Stunden. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.
Der Rückstand wird nach Spackman et al.[107] analysiert.

3. Arbeitsvorschriften

3.1. Darstellung der Titanverbindungen

Die Darstellung von $CpTiCl_3$ aus Titanocendichlorid und Titantetrachlorid erfolgte nach Gorsich[108].

Alle hier verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Argon destilliert.

n-Butylphenylcarbinol wurde durch Grignard-Reaktion aus n-Butyl-MgCl und Benzaldehyd dargestellt.

1,10-Decandiol wurde durch Reduktion von Sebacinsäure mit $LiAlH_4$ synthetisiert.

3.1.1. η^5-$CpTiCl_2(OCH_3)$

Die Darstellung von η^5-$CpTiCl_2(OCH_3)$ ist bei Gorsich[47] beschrieben.

---

*) Ich danke Frau M. Munari für die Durchführung der Aminosäureanalysen.

3.1.2. η^5-$CpTiCl_2$-$O(CH_2)_{17}CH_3$

5 mMol (1.1 g) $CpTiCl_3$ werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und zusammen mit 5 mMol (1.35 g) Stearylalkohol (aus Aceton umkristallisiert) unter Argon bei RT 1 Tag gerührt. Die eingefrorene Lösung befreit man unter langsamen Auftauen im Hochvakuum vollständig vom Lösungsmittel, suspendiert den Rückstand in 50 ml Petrolether, saugt ihn ab, wäscht mit Petrolether nach und trocknet im Hochvakuum über P_4O_{10}.

Ausbeute 1.6 g = 70 %, hellgelbe Kristalle
Schmelzpnkt: 65-70° C
Elementaranalyse: $C_{23}H_{42}OCl_2Ti$ MM 453
gef.: C: 59.94 % H: 9.99 % Cl: 15.47 %
ver.: C: 60.63 % H: 9.34 % Cl: 15.64 %

3.1.3. $(CpTiCl_2)$-O-$(CH_2)_{10}$-O-$(CpTiCl_2)$

5 mMol (1.1 g) $CpTiCl_3$ werden in 40 ml abs. Xylol gelöst und nach Zugabe von 2.5 mMol (0.44 g) Decandiol-1,10 (aus Benzol umkristallisiert) unter Argon 1 Tag lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlenlassen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei man ein gelbbraunes, bei RT erstarrendes Öl erhält. Dieses bringt man in 50 ml heißem Benzol in Lösung und gibt Petrolether zu, bis eine Trübung bestehen bleibt. In der Kälte bildet sich dann ein hellgelber Niederschlag, der von der Lösung abgesaugt und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet wird.

Ausbeute 0.65 g = 24 %, hellgelbe Kristalle
Schmelzpunkt: 91° C
Elementaranalyse: $C_{20}H_{30}O_2Cl_4Ti_2$ MM 540
gef.: C: 44.40 % H: 6.08 % Cl: 24.66 %
ber.: C: 44.24 % H: 6.04 % Cl: 24.52 %

3.1.4. POE 3000-$CpTiCl_2$ [27,42]

2 mMol POE 3000 werden in 100 ml Xylol im Argonstrom am Rückfluß erhitzt und eine Lösung von 2 mMol $CpTiCl_3$ in THF zugetropft. Dabei ist entweichendes HCl-Gas mit Indikatorpapier nachweisbar. Nach 3-4 Stunden ist die Reaktion beendet und die Lösung wird nach dem Abkühlenlassen zu 1 l Ether abfiltriert, wobei das Produkt ausfällt. Anschließend löst man das Polymer in wenig THF, fällt es nochmals in Ether aus und trocknet es nach dem Absaugen im Vakuum über P_4O_{10}.

Aus der Atomabsorption ergibt sich ein Titangehlat von 1.79 % und somit eine Beladung des Polymers mit Titan von 56.0 %.

3.1.5. $CpTiCl_2$-$OCH(CH_3)(C_2H_5)$

5 mMol (1.1 g) $CpTiCl_3$, gelöst in 20 ml abs. Toluol, werden zusammen mit 20 ml n-Butanol-2 (mit wasserfreiem $BaCO_3$ getrocknet und destilliert) unter Argon bei RT 1 Tag gerührt. Die eingefrorene Lösung engt man im Hochvakuum von ca. 10 ml ein, wobei zitronengelbe Kristalle ausfallen. Diese werden kalb abgesaugt und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute : 0.75 g = 58 %
Schmelzpunkt: 95° C
Elementaranalyse: $C_9H_{14}OCl_2Ti$ MM 257

gef.:	C: 35.01 %	H: 4.41 %	Cl: 27.24 %
ber.:	C: 42.06 %	H: 5.49 %	Cl: 27.59 %

3.1.6. $CpTiCl_2$-O-CH(C_6H_5)(n-C_4H_9)

5 mMol (1.1 g) $CpTiCl_3$ werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und 5 mMol (8 g) n-Butylphenylcarbinol zugegeben, wobei sich die orange-gelbe Lösung sofort hellgelb verfärbt. Es wird 2 Tage bei RT unter Argon gerührt, die Lösung anschließend eingefroren und am Hochvakuum unter langsamen Auftauen das Lösungsmittel abgezogen. Die vom Lösungsmittel befreite Substanz wird in 30 ml Petrolether suspendiert, abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute : 0.9 g = 52 %, goldgelbe Kristalle
Schmelzpunkt: 62° C
Elementaranalyse: $C_{16}H_{20}OCl_2Ti$ MM 347

gef.:	C: 53.65 %	H: 6.01 %	Cl: 16.27 %
ber.:	C: 55.53 %	H: 5.81 %	Cl: 20.42 %

3.1.7. $CpTiCl_2$-(-)-Menthyl

5 mMol (1.1 g) $CpTiCl_3$ werden in 80 ml Petrolether gerührt, wobei nur unvollständige Lösung eintritt. Nach Zugabe von 10 mMol (1.6 g) (-)-Menthol wird 2 Tage bei RT unter Argon gerührt. Beim Öffnen des Kolbens sind mit feuchtem Indikatorpapier HCl-Dämpfe nachweisbar. Nach dem Absaugen vom überschüssigen $CpTiCl_3$, wird die Lösung eingefroren und unter langsamen Auftauen im Hochvakuum ca. 50 ml des Lösungsmittels abgezogen. Das dabei auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, kurz mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute : 1.65 g = 97 %, hellgelbe Kristalle
Schmelzpunkt: 93° C
Drehwert : $[\alpha]_{589}^{20}$ = -81.62° (3.565 g/dl)
Elementaranalyse: $C_{15}H_{24}OCl_2Ti$ MM 339

gef.:	C: 51.00 %	H: 6.88 %	Cl: 20.77 %
ber.:	C: 53.12 %	H: 7.13 %	Cl: 20.91 %

3.1.8. σ-$CpTiCl_3$. 4 DMSO

2.2 g (10 mMol) $CpTiCl_3$ werden in 20 ml DMSO unter Rühren suspendiert, wobei unter starker Erwärmung Lösung eintritt. Nach 2 Tagen wird das braune ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet. Man erhält 4 g der äußerst hygroskopischen Substanz.

Ausbeute : 4.0 g = 75 %
Schmelzpunkt: 84° C
Elementaranalyse: $C_{13}H_{29}O_4S_4Cl_3Ti$ MM 532

gef.:	C: 26.18 %	H: 5.76 %	Cl: 17.29 %	S: 22.77 %
ber.:	C: 29.36 %	H: 5.50 %	Cl: 20.00 %	S: 24.11 %

3.1.9. η^5-Cp-$TiCl_3$. DMSO

10 mMol (2.2 g) $CpTiCl_3$ werden in einem Becherglas über DMSO in einen Exsikkator gestellt, und evakuiert. Nach ca. 1 Stunde haben sich alle Kristalle intensiv rot gefärbt. Sie werden anschließend im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet, wobei sie eine gelborange Farbe annehmen.

Ausbeute : 3.0 g = 100 %
Schmelzpunkt: 120° C
Elementaranalyse: $C_7H_{11}OSCl_3Ti$ MM 297

gef.:	C: 27.39 %	H: 2.82 %	Cl: 33.63 %	S: 10.89 %
ber.:	C: 28.26 %	H: 3.73 %	Cl: 35.75 %	S: 10.78 %

3.1.10. $CpTiCl_3$. DMF

10 mMol (2.2 g) $CpTiCl_3$ werden unter Argon in 20 ml DMF suspendiert, wobei sich der Kolbeninhalt stark erwärmt.

a) Die roten Kristalle werden sofort vom überschüssigen DMF abgesaugt und im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute : 1.8 g = 61 %
Schmelzpunkt: 73° C
Elementaranalyse:
gef.: C: 32.28 % H: 4.02 % Cl: 36.06 % N: 3.57 %
ber.: C: 32.86 % H: 4.14 % Cl: 36.37 % N: 4.79 %

b) Nach vierstündigem Rühren der Lösung wird diese am Rotationsverdampfer bei 40° C eingeengt und zu der gekühlten Lösung 2 ml Methanol gegeben. Dabei fallen braun-orange Kristalle aus, die im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet werden.

Ausbeute : 0.8 g = 27 %, bez. auf $CpTiCl_3$. DMF
Schmelzpunkt: 85-90° C
Elementaranalyse*):
gef.: C: 34.15 % H: 3.82 % Cl: 34.88 % N: 0.29 %

*) vgl. Diskussion in Kap. B.3.1.10.

c) Nach drei Tagen wird die Lösung wie unter b) beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute : 0.3 g = 12 % bez. auf Cp_2TiCl_2
Schmelzpunkt: ab 290° C Zersetzung
Elementaranalyse:
gef.: C: 46.14 % H: 3.86 % Cl: 25.65 % N: 0.0 %
ber.*): C: 48.24 % H: 4.05 % Cl: 28.40 % N: 0.0 %

*) bezogen auf Cp_2TiCl_2

3.2. Polymerisationsversuche

3.2.1. Allgemeine Vorschrift für die Durchführung der Polymerisationsversuche

Die Monomere wurden wie folgt getrocknet und unter Argon destilliert:

1.)	Acrylnitril	: Calciumhydrid
2.)	1,1-Dichlorethylen	: Calciumchlorid
3.)	Maleinsäureethylester	: Natriumsulfat
4.)	Fumarsäureethylester	: Natriumsulfat
5.)	Allylalkohol	: Magnesiumsulfat
6.)	Methallylalkohol	: Magnesiumsulfat
7.)	Allylchlorid	: Magnesiumsulfat
8.)	Methallylchlorid	: Magnesiumsulfat
9.)	Phtalsäurediallylester	: Magnesiumsulfat
10.)	3-Chlorpropen-1	: Magnesiumsulfat
11.)	2,3-Dichlorpropen-1	: Magnesiumsulfat
12.)	Phenylacetylen	: Magnesiumsulfat
13.)	1,1,2-Trichlorethylen	: Calciumchlorid
14.)	1,1-Dichlorethylen	: Calciumchlorid

Die verwendeten Lösungsmittel sind getrocknet, destilliert und mit Argon gesättigt.

Der Titankatalysator wird in einer Konzentration von 2 mMol Ti/l in 50 ml Lösungsmittel gelöst, dann 25 ml Monomer unter Argon zugegeben und fünf Tage bei RT gerührt.

Die Aufarbeitung der Polymerisationsansätze wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.2.2. Fällungspolymerisation von Acrylnitril

Als Fällungsmittel wurde Toluol verwendet. Das ausgefallene Polymer wird abgesaugt und einen Tag lang in Methanol gerührt, dann noch zweimal in derselben Weise das Methanol erneuert und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Ergebnisse:

Katalysator $CpTiCl_2(OR)$ R =	Ausbeute %	$[\eta]$	Molmasse 10^6	$\overline{L_m}$	$\overline{L_r}$
$-CH_3$	3.7	67.29	0.041	1.98	2.00
$-(CH_2)_{10}OTiCl_2(Cp)$	4.5	88.51	0.059	1.98	2.09
$-(CH_2)_{17}CH_3$	5.5	93.76	0.064	2.18	2.07
$-CH(CH_3)(C_2H_5)$	7.0	104.46	0.074	2.01	1.98
$-CH(C_6H_5)(n\text{-}C_4H_9)$	22.3	149.33	0.119	1.89	2.08
-(-)-Menthyl	5.2	71.80	0.045	2.07	2.02

3.2.3. Lösungspolymerisation von Acrylnitril

Als Lösungsmittel wurde DMSO und DMF verwendet. Da das Polymer in DMF ausgefallen ist, wird es wie unter 3.2.2. beschrieben aufgearbeitet.

Die DMSO-Lösung läßt man unter Rühren langsam in 1.5 l Methanol zutropfen, wobei das Polymer ausfällt. Man erneuert noch dreimal das Methanol, saugt das Polymer ab und trocknet es im Vakuum über P_4O_{10}.

Ergebnisse:

Katalysator	Lösungsmittel	Ausbeute %	$[\eta]$	Molmasse 10^6	$\overline{L_m}$	$\overline{L_r}$
$CpTiCl_3$	DMSO	13.4	2117.7	4.086	2.56	2.42
POE 3000-$(CpTiCl_2)_2$	DMSO	-	-	-	-	-
$CpTiCl_3$	DMF	15.4	374.3	0.405	1.80	1.95
POE 3000-$(CpTiCl_2)_2$	DMF	12.2	363.9	0.390	2.16	2.04

3.2.4. Fällungspolymerisation von 1,1-Dichlorethylen

Die Fällungspolymerisation wurde analog Kap. 3.2.2. durchgeführt.
Ausbeute: 2.5 g = 10 %

3.2.5. Weitere Polymerisationsversuche

Die Aufarbeitung der Polymerisationsversuche der Monomeren 2-13 aus Kap. C.3.2.1. wurde wie folgt vorgenommen:

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgezogen und dann Methanol zugegeben. Außer dem Katalysator konnte kein Produkt isoliert werden.

3.3. Darstellung der PS-POE-Spacerpolymere

Als Trägerpolymere wurden folgende, chlormethylierte, vernetzte Polystyrole (FLUKA) verwendet:

mMol Cl / g Harz	DVB %	mesh	Ringsubstitution %	Elementaranalyse % C	% H	% Cl
5.07	2	200-400	75	76.23 (76.47)	7.54 (6.37)	18.00 (17.15)
5.20	2	200-400	75	71.04 (76.47)	8.83 (6.37)	18.40 (17.15)
1.30	1	200-400	17	88.54 (88.15)	7.63 (7.35)	4.63 (4.51)

Bei den eingeklammerten Werten der Elementaranalyse handelt es sich um berechnete Werte für die angenommene Ringsubstitution.

Die Copolymere wurden nach zwei Varianten synthetisiert:

A) Zu einer Lösung von 10 mMol POE in 250 ml abs. THF oder Dioxan werden 20 mMol Natrium (in Form einer 50 %-igen Natriumdispersion in Paraffin, 20 % Natrium auf Aluminiumoxid[66]) oder Natriumhydrid mit 20 % Paraffinöl) unter Argon in das Schlenkgefäß gegeben. Nach ca. 1-2 Stunden ist die Reaktion beendet. Dann gibt man die 3 mMol Cl/g an vernetztem Polystyrol entsprechende Menge zu und rührt 90 Stunden bei RT.

B) Die Mengenangaben und die Reaktionsdauer entsprechen der Variante A).
Im Gegensatz zur Variante A) wird hier in eines von zwei, durch eine Glasfritte verbundenen Schlenkgefäßen das POE gelöst und ein Überschuß der Natriumkomponente zugegeben. Nach dem Abklingen der Reaktion wird in den zweiten Kolben die POE-di-Natriumsalzlösung vom überschüssigen Natrium abgesaugt und unter Argon die entsprechende Menge an chlormethyliertem Polystyrol zugegeben.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Copolymer abgesaugt und je dreimal mit 50 ml Dioxan, Dioxan:Wasser wie a) 3:1, b) 1:1, c) 1:3, Wasser, Wasser:Methanol wie a) 3:1, b) 1:1, c) 1:3, schließlich mit reinem Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 60° C über P_4O_{10} getrocknet.

Ein Adsorptionsversuch von POE an PS unter den angeführten Darstellungsbedingungen, jedoch ohne Zusatz von Natrium, verlief negativ. Sowohl das IR-Spektrum als auch die Elementaranalyse entsprachen exakt denen des Polystyrols.

Nr.	POE-Molmasse	Cl_o %	Elementaranalyse C %	H %	Cl %	Beladung %	Gewichtszunahme g POE / g PS
1	194	18.4	74.33	8.64	0.69	80.3	0.78
2	194	18.0	72.74	9.20	0.00	100.0	0.90
3	600	18.4	70.38	8.47	3.65	29.7	0.89
4	600	18.4	69.86	8.91	0.81	40.8	1.13
5	600	18.4	69.68	8.38	1.20	42.6	1.18
6	3000	18.0	68.75	8.05	8.95	4.33	0.60
7	3000	18.0	69.30	7.64	11.64	3.01	0.45
8	3000	18.0	71.69	7.58	12.67	1.87	0.22
9	3000	18.0	72.44	7.26	14.55	1.23	0.17
10	3000	18.0	73.77	6.62	13.91	1.22	0.15
11	3000	18.4	69.59	7.36	12.29	2.69	0.39
12	3000	4.63	79.77	8.60	2.12	9.08	0.34
13	6000	18.4	75.13	8.12	13.18	0.35	0.10
14	6000	18.4	74.27	7.68	13.48	0.46	0.10

Tabelle 20: Daten der in Kap. B.3.1. besprochenen PS-POE-Copolymere

Abb. 36 zeigt das IR-Spektrum eines PS-POE-Copolymers mit der charakteristischen Etherbande von POE bei 1100 cm^{-1}.

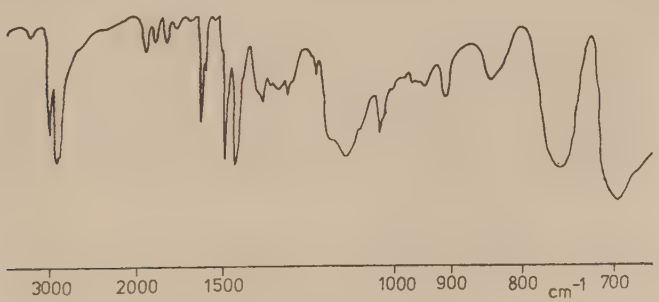


Abbildung 36: IR-Spektrum eines PS-POE 3000 Copolymers in KBr

3.3.1. Aminosäurederivate

BOC-Azid wird nach L. Carpino[109] synthetisiert. BOC-Glycin wird nach der pH-Stat-Methode von E. Schnabel[110] dargestellt.

3.3.1.1. Veresterung von BOC-Gly mit PS-POE

2 g (16 mMol) BOC-Gly werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und 4 ml einer 2 molaren DCCI-Lösung (≙ 8 mMol) zugetropft. Es wird 30 min. lang bei 0° C und weitere 30 min. bei RT gerührt. Über eine Glasfritte wird der entstandene Dicyclohexylharnstoff abgesaugt und zu der klaren Lösung von BOC-Gly-Anhydrid die 2 mMol POE entsprechende Menge an PS-POE gegeben. Nach Zugabe von 3 ml Pyridin als Katalysator wird die Lösung 24 Stunden unter Argon zum Sieden erhitzt. Anschließend saugt man das Polymer ab und wäscht zehnmal mit je 50 ml Methylenchlorid und trocknet das Polymerpeptid im Vakuum über P_4O_{10}.

Zur Abspaltung der BOC-Schutzgruppe wird das Polymerpeptid in eine 1.2 normale Lösung von HCl in Eisessig gegeben und 30 min. bei RT gerührt. Danach wird das Polymer abgesaugt, zehnmal mit je 50 ml Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Die Aminosäureanalyse ergab folgende Beladungen an Glycin, bezogen auf den POE-Gehalt des Copolymers:

Nr.	Polymerpeptid	Beladung %
1	PS-POE 194-Gly.HCl	16
2	PS-POE 600-Gly.HCl	19
3	PS-POE 3000-Gly.HCl	38
4	PS-POE 3000-Gly.HCl	57*)

*) mit nur 1 % DVB vernetzten Polystyrol

3.3.1.2. Durchführung der kinetischen Untersuchungen der Aktivesterkupplung

BOC-Gly-ONP wurde mir freundlicherweise von Dr. R. Eberle[84] zur Verfügung gestellt. Zur Reinigung wird der Aktivester aus Ether/Petrolether umkristallisiert, bis die DC-Kontrolle (Laufmittel Toluol:Essigester wie 1:1) keine Verunreinigungen von p-Nitrophenol (R_f = 0.5) und BOC-Gly (R_f = 0.0) mehr aufweist.

Das immobilisierte spacergebundene Glycin wird in 10 ml Acetonitril suspendiert. Nach der Zugabe von TEA und BOC-Gly-ONP wird sofort die Extinktion von BOC-Gly-ONP bei 260, 265 und 270 nm gemessen und als E_o-Wert angenommen. Die Konzentration aller Komponenten ist 10^{-3} molar. Die Lösungen in den verschlossenen Kölbchen werden mit einem Magnetrührer gerührt und sind bei 25.0° C thermostatisiert. Zur weiteren Bestimmung der Extinktionen wird der Magnetrührer kurz abgeschaltet, wobei die immobilisierten Teilchen sedimentieren und anschließend von einem Teil der überstehenden Lösung im UV-Spektrometer die Extinktion von BOC-Gly-ONP bestimmt.

Nachdem keine nennenswerten Extinktionsänderungen mehr feststellbar sind, wird das Polymer abgesaugt, zehnmal mit je 25 ml Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Von einem Teil des Polymers wird für die Umsatzbestimmung eine Aminosäureanalyse durchgeführt.

Durch Blindversuche konnte ausgeschlossen werden, daß glycinfreies PS-POE und mit HCl/Eisessig behandeltes PS-POE mit dem Aktivester in Anwesenheit von TEA reagiert.

3.4. Darstellung weiterer Trägerpolymere

3.4.1. Darstellung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers

Die Darstellung des Copolymers im Verhältnis von Styrol: Maleinsäureanhydrid wie 1:1 erfolgte nach[103].

3.4.1.1. Veresterung des gelösten PS-Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit POE

1 g (ca. 5 mMol Carboxylgruppen) des Copolymers werden in 200 ml THF gelöst und 15 g (5 mMol) POE 3000 zugegeben. Die klare Lösung wird zwei Tage unter Feuchtigkeitsausschluß bei RT gerührt. Das veresterte Copolymer ist löslich in Toluol, Methanol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Petrolether und Ether.
Bei der Fällung des Copolymers in 2 l Ether fällt sowohl das veresterte Copolymer als auch POE aus. Da das unveresterte Copolymer nur in THF oder Dioxan löslich ist, kann auf Grund der veränderten Löslichkeiten angenommen werden, daß die Veresterung mit POE quantitativ verlaufen ist.
Das IR-Spektrum (Abb. 37) zeigt die charakteristische Etherbande von POE bei 1100 cm^{-1}, sowie die im Gegensatz zum unveresterten Copolymer (Abb. 38) relativ schwache Carbonylbande bei 1720 cm^{-1}.

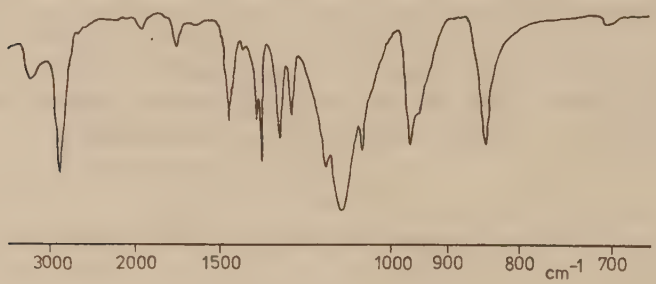


Abbildung 37: IR-Spektrum des ungereinigten, mit POE veresterten PS-Maleinsäureanhydrid-Copolymers in KBr

3.4.1.2. Veresterung des ungelösten PS-Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit POE

Es wird entsprechend der Vorschrift für das gelöste Copolymer vorgegangen, nur daß als Lösungsmittel für das POE hier Toluol verwendet wird, in dem das Ausgangscopolymer nicht löslich ist. Das unlösliche Produkt wird abgesaugt und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Das IR-Spektrum ist mit dem des Ausgangspolymers (Abb. 38) identisch. Es hat demnach keine Veresterung durch POE stattgefunden.

3.4.2. Darstellung eines mit 2 % DVB vernetzten PS-Maleinsäureanhydrid-Copolymers

20.8 g (0.2 Mol) dest. Styrol werden mit 1 ml einer 50 %-igen Lösung von DVB in Ethylstyrol (≙ 4 mMol) gemischt und zu einer Lösung von 19.6 g (0.2 Mol) Maleinsäureanhydrid in 600 ml dest. Toluol gegeben. Nach Zugabe von 0.2 g Dibenzoylperoxid wird unter Rühren 1 Stunde am Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Copolymer ausfällt. Nach dem Abkühlenlassen saugt man das Copolymer ab, wäscht es mehrmals mit Toluol und trocknet es im Vakuum über P_4O_{10}.

Ausbeute: 19 g = 46 %
Elementaranalyse:
gef.: C: 70.66 % H: 4.99 %
ber.: C: 71.29 % H: 4.95 %

Abb. 38 zeigt das IR-Spektrum des vernetzten PS-Maleinsäureanhydrid-Copolymers.

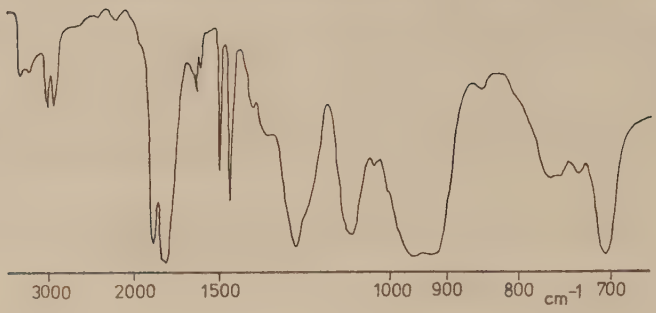


Abbildung 38: IR-Spektrum des mit DVB vernetzten PS-Maleinsäureanhydrid-Copolymers in KBr

3.4.2.1. Veresterung des vernetzten Copolymers mit POE

1 g (ca. 5 mMol Carboxylgruppen) Copolymer wird in 200 ml THF suspendiert und 15 g (5 mMol) POE 3000 zugegeben. Nachdem 1 Woche unter Feuchtigkeitsausschluß bei RT gerührt wurde, war die milchige Lösung des gequollenen Polymers nicht filtrierbar. Auch nach dem Einengen der Lösung und Fällung in der Kälte in Methanol konnte das Polymer nicht vom unumgesetzten POE abgetrennt werden.

3.5. Darstellung der Palladium-di-Nitril-Komplexe

3.5.1. di-Benzonitril-Palladiumdichlorid

Die Darstellung des di-Benzonitril-Palladiumdichlorid-Komplexes erfolgte nach Kharash et al.[98].

3.5.2. Polymergebundene Palladium-di-Nitril-Komplexe

3.5.2.1. Darstellung von Bis-[N,N-di(p-Cyanobenzyl)]-1,ω-di-Amino-POE 3000 (13)

3 g (2 mMol) 1,ω-Diamino-POE 3000[99] werden in 50 ml Toluol gelöst, 1.2 g (8 mMol) p-Cyanobenzylchlorid[111] und 1 ml (10 mMol) N-Methylmorpholin zugegeben. Man erhitzt 1 Tag unter Argon am Rückfluß. Nach dem Abkühlenlassen wird die Lösung vom ausgefallenen N-Methylmorpholin.HCl abfiltriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, gekühlt, anschließend das Polymer in 1 l Ether ausgefällt, abgesaugt, in THF gelöst und nochmals in 1 l Ether ausgefällt. Das isolierte Polymer wird im Hochvakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Elementaranalysen:

a) 1,ω-Diamin-POE 3000 als Ausgangspolymer:

gef.: C: 55.89 % H: 5.26 % N: 0.83 %

ber.: C: 54.00 % H: 9.00 % N: 0.93 % (für 100 % Beladung)

Daraus ergibt sich eine Beladung an Aminogruppen von 90 %.

b) Bis-[N,N-di(p-Cyanobenzyl)]-1,ω-di-Amino-POE 3000:

gef.: C: 55.11 % H: 9.11 % N: 1.68 %

ber.: C: 57.86 % H: 8.50 % N: 2.41 %

Beladung an N,N-disubstituierten Aminogruppen: 70 %

1 g Polymer enthält demnach 0.117 mMol Nitrilgruppen/g.

Im IR-Spektrum (Abb. 39) ist die Nitrilbande bei 2200 cm^{-1} zu erkennen.

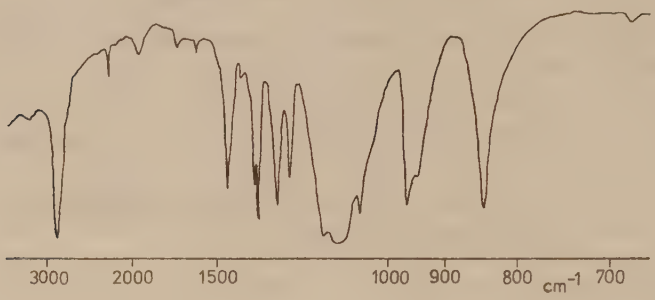


Abbildung 39: IR-Spektrum von Bis-[N,N-di(p-Cyanobenzyl)]-1,ω-di-Amino-POE 3000 in KBr

3.5.2.2. Darstellung von $[PdCl_2(NC\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2)_2N\text{-}]_2$ POE 3000 (15)

1.5 g (0.17 mMol Nitrilgruppen) $[(NC\text{-}C_6H_4CH_2)_2N\text{-}]_2$-POE 3000 werden in 20 ml Benzol gelöst und 177 mg (1 mMol) $PdCl_2$ unter Argon zugegeben. Anschließend wird 1 Tag lang bei 70° C gerührt, die Lösung vom überschüssigen $PdCl_2$ abfiltriert, das Lösungsmittel bis zur Trockene im Vakuum abgezogen, der Rückstand in n-Propanol aufgenommen und dieses nochmals abgezogen. Von einer Lösung des Rückstandes in 50 ml n-Propanol wird durch Atomabsorption der Pd-Gehalt zu 0.02 mMol Pd/g bestimmt.

25 ml der Pd-Polymerlösung werden eingeengt und in der Kälte in 0.5 l Ether gefällt, abgesaugt und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 0.7 g.

Etwa 10 mg der Substanz werden in verd. HCl gelöst und durch Atomabsorption der Pd-Gehalt ebenfalls zu 0.02 mMol Pd/g ermittelt. Das Pd ist also fest an das Polymer gebunden. Der Pd-Gehalt der durch Umkristallisation gereinigten Probe entspricht exakt dem der Ausgangslösung.

Die Beladung an Pd, bezogen auf den Gehalt an Nitrilgruppen (0.117 mMol/g) ergibt 17 %.

3.5.3.1. Darstellung von PS-CH_2-NH-POE 3000-NH_2

3 g (2 mMol Aminogruppen) 1,ω-Diamino-POE 3000 werden in 50 ml Dioxan unter Argon gelöst, 0.2 g (1 mMol Cl) eines mit 2 % DVB vernetzten, chlormethylierten Polystyrols (FLUKA) und 0.5 ml (5 mMol) N-Methylmorpholin zugegeben. Es wird 3 Tage bei RT gerührt, dann das Polymer abgesaugt, mit einer Lösung von 10 % N-Methylmorpholin in Dioxan und dreimal mit je 50 ml Dioxan, Dioxan:Wasser wie a) 3:1, b) 1:1, c) 1:3, reinem Wasser, Wasser:Methanol wie a) 3:1, b) 1:1, c) 1:3, schließlich mit reinem Methanol gewaschen und das Polymer im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Elementaranalyse:
gef.: C: 65.23 % H: 8.29 % N: 3.86 % Cl: 8.94 %

Beladung an POE (berechnet aus dem Sauerstoffgehalt nach Gleichung (16), Kap. B.3.1.): 0.125 mMol POE/g Copolymer.

Ohne Zusatz von N-Methylmorpholin ist keine Reaktion eingetreten.

Abb. 40 zeigt das IR-Spektrum des PS-Amino-POE-Copolymers. Die charakteristische Etherbande von POE ist bei 1100 cm^{-1} zu erkennen.

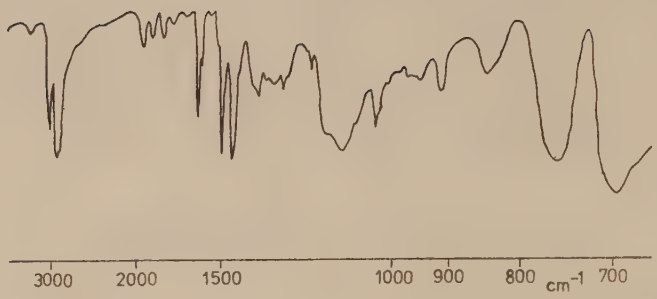


Abbildung 40: IR-Spektrum von PS-CH_2-NH-POE 3000-NH_2 in KBr

3.5.3.2. Darstellung von PS-CH_2-NH-POE 3000N(CH_2-C_6H_4-CN)$_2$

4 g PS-Amino-POE 3000 (0.6 mMol Aminogruppen) werden zu einer Lösung aus 1.8 g (12 mMol) p-Cyanobenzylchlorid und 1.2 ml N-Methylmorpholin (12 mMol) in 30 ml Toluol gegeben und 1 Tag am Rückfluß erhitzt. Danach wird das Polymer abgesaugt, zehnmal mit je 50 ml Methanol gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Elementaranalyse:
gef.: C: 68.00 % H: 8.45 % N: 3.97 % Cl: 8.90 %

Im IR-Spektrum (Abb. 41) ist bei 1100 cm^{-1} die charakteristische POE-Etherbande und bei 2200 cm^{-1} die scharfe Nitrilbande zu erkennen.

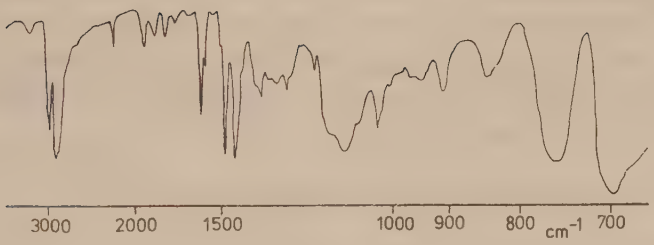


Abbildung 41: IR-Spektrum von PS-CH_2-NH-POE 3000-N-(CH_2-C_6H_4-CN)$_2$

3.5.3.3. Darstellung des PS-CH_2-NH-POE 3000-N(CH_2-C_6H_4-CN)$_2$-$PdCl_2$-Komplexes (16)

2 g des PS-CH_2-NH-POE 3000-N(CH_2-C_6H_4-CN)$_2$-Polymers werden mit 10 ml einer 40 mMol Pd/l enthaltenden Lösung (0.4 mMol Pd) von Li_2PdCl_4 [102] in Ethanol einen Tag lang bei RT gerührt. Danach wird von der überschüssigen Lösung abgesaugt, das Polymer zehnmal mit je 50 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Für die Beladung an Pd ergab die Atomabsorption einen Wert von 0.09 mMol Pd/g Polymer. Bezogen auf den POE-Gehalt des Ausgangspolymers von 0.125 mMol POE/g ergibt sich eine Beladung an Pd von 72 %.

Ein Blindversuch, bei dem anstelle des Nitrilpolymers PS-Amino-POE mit Li_2PdCl_4 umgesetzt wurde, zeigte keine Hydrieraktivität.

3.5.4.1. Darstellung von PS-CH_2-CN

Die Darstellung erfolgte nach Kusama und Hayatsu[101]. Als Ausgangspolymer diente ein mit 2 % DVB vernetztes Polystyrol mit einem Chlorgehalt von 5.2 mMol/g (FLUKA).

Elementaranalyse:
gef.: C: 72.01 % H: 6.14 % N: 6.60 % Cl: 0.98 %

Der Stickstoffgehalt entspricht 4.7 mMol CN/g, der Chlorgehalt 0.3 mMol Cl/g. Insgesamt wurden 94 % der Chloratome durch Nitrilgruppen ersetzt.

3.5.4.2. Darstellung von PS-$(CH_2\text{-}CN)_2PdCl_2$ (17)

50 mg (0.2 mMol CN) des vernetzten polymeren Benzylnitrils werden mit 10 ml (0.4 mMol Pd) einer 40 mMol Pd/l enthaltenden ethanolischen Lösung von Li_2PdCl_4 [102] einen Tag lang gerührt. Anschließend wird das Polymer abgesaugt, fünfmal mit je 50 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.
Aus der Atomabsorption wurde ein Pd-Gehalt von 0.046 mMol Pd/g ermittelt. Dies entspricht einer Pd-Dinitrilbildung von 2.0 % bezogen auf den Nitrilgruppengehalt.

3.6. Durchführung der Hydrierversuche

Die einem Pd-Gehalt von 0.2 mg Pd entsprechende Katalysatormenge wird in 25 ml n-Propanol gegeben, welches sich in einem Zweihals-Sekurierkolben befindet. Ein Hals ist mit einem Septum verschlossen, der andere ist mit einer Gasbürette (50 ml Volumen) mit Ausgleichsgefäß und entgastem Paraffinöl als Sperrflüssigkeit verbunden. Nach dreimaligem Evakuieren und Füllen der Anlage mit Wasserstoff wird bei den löslichen Katalysatoren drei Stunden, bei den immobilisierten einen Tag lang unter Rühren reduziert, wobei eine Schwarzfärbung zu beobachten ist.

Zur Hydrierung wird mit einer gasdichten Glasspritze 1 ml einer Lösung von Pentin-2 in n-Propanol (1 mMol Alkin/ml), durch das Septum zu dem Katalysator gegeben. Nachdem der Anfangsgasstand an der Bürette abgelesen ist, wird der Magnetrührer eingeschaltet und von nun an die Gasaufnahme

in Abhängigkeit der Zeit registriert. In bestimmten Zeitabständen wird mit einer gasdichten Mikroliterspritze durch das Septum 10 µl aus dem Gasraum entnommen und davon eine GC-Trennung durchgeführt.

GC-Bedingungen:

2 m Glassäule, I.D. = 3 mm, 45 % Squalan auf Chromosorb P-AW, DCMS, 80-110 mesh, 40° C, isotherm.

D. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Taktizität von Polyacrylnitril durch verschiedene Liganden an homogenen Titan-IV-Katalysatoren zu beeinflussen. Dazu wurden Titanverbindungen des Typs $CpTiCl_2(OR)$ durch Umsetzung von Cyclopentadienyltitantrichlorid mit dem betreffenden Alkohol dargestellt. Als Alkohol wurde Octadecanol, 1,10-Decandiol, Butanol-2, n-Butylphenylmethanol und (-)-Menthol eingesetzt. Die ^{13}C-NMR-Spektren dieser Titanverbindungen zeigen, daß bei allen Liganden das über das Sauerstoffatom an das Titan gebundene Kohlenstoffatom um 22-24 ppm, relativ zum betreffenden Alkohol, zu tieferem Feld hin verschoben wird.

Bei der Lösung von $CpTiCl_3$ in Dimethylsulfoxid wurde eine $\pi - \sigma$-Umwandlung des Cyclopentadienyl-Rings beobachtet. Diese Umlagerung erfolgt schon bei Raumtemperatur und geht über die Stufe des η^5-$CpTiCl_3$.1 DMSO zum σ-$CpTiCl_3$.4 DMSO. Diese Komplexe wurden ^{13}C-NMR-spektroskopisch, sowie im FIR- und IR-Bereich untersucht.

In Dimethylformamid koordiniert $CpTiCl_3$ nur einen DMF-Liganden, bei dem wie beim $CpTiCl_3$.1 DMSO-Komplex der Cyclopentadienyl-Ring π-gebunden vorliegt. Die Cyclopentadienyl-Ring-Titan-π-Bindung ist durch den DMF-Liganden jedoch so geschwächt, daß der Cyclopentadienyl-Ring mit überschüssigem $CpTiCl_3$ in 12 %-iger Ausbeute zum Titanocendichlorid reagiert.

Bei der Fällungspolymerisation von Acrylnitril in Toluol mit den dargestellten Titankatalysatoren, wurde kein Einfluß der Komplexliganden auf die Taktizität des Polymers festgestellt. Es entstanden nur ataktische Polymere mit Molmassen von 40 000 bis 120 000, bei Ausbeuten von 4 bis 22 %. Die Molmassen wie auch die Ausbeuten steigen mit zunehmender Größe des Komplexliganden und erreichen beim sterisch

anspruchsvollsten n-Butyl-phenyl-methoxy-Liganden die höchsten Werte.

Bei der Lösungspolymerisation von Acrylnitril mit σ-$CpTiCl_3$.4 DMSO in DMSO wird ein ataktisches Polymer mit einer Molmasse von 4 Millionen, bei einer Ausbeute von 13 % erhalten. Im Gegensatz dazu erhält man mit dem $CpTiCl_3$.DMF-Komplex in DMF nur eine Molmasse von 400 000 bei 15 % Ausbeute. Das Polyacrylnitril ist jedoch bei halber Reaktionsdauer aus DMF ausgefallen, so daß hier nur mit Einschränkung von einer Lösungspolymerisation gesprochen werden kann.

Außer Acrylnitril konnte auch 1,1-Dichlorethylen polymerisiert werden. Allylverbindungen, sonstige halogenierte Olefine und an der Doppelbindung symmetrisch substituierte Olefine sind mit den dargestellten Katalysatoren nicht polymerisierbar.

Durch Veretherung von chlormethyliertem, vernetzten Polystyrol mit dem Natrium-Salz von Polyoxyethylenen mit den Molmassen 194, 600, 3000 und 6000 wurden Pfropfcopolymere dargestellt. Die Beladung des Polystyrols mit Polyoxyethylen nimmt mit steigender Polyoxyethylen-Molmasse von 100 % beim POE 194 bis zu 0.5 % beim POE 6000 ab. Um die Beladung eines Trägerpolymers mit langen Spacern zu erhöhen, wurde die Veresterung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit POE durchgeführt. Das veresterte Copolymer besitzt jedoch, im Gegensatz zum unveresterten, die selben Löslichkeitseigenschaften wie POE und war daher als immobilisierendes Trägerpolymer ungeeignet.

Aus ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen von POE mit den Molmassen 194, 600, 3000 und 6000 wurde eine abnehmende Molekülbeweglichkeit mit steigender Molmasse gefunden. Im Gegensatz dazu nimmt die Flexibilität der POE-Seitenketten der Polystyrol-POE-Pfropfcopolymere mit zunehmender POE-Molmasse zu und liegt bei einer Molmasse von 3000 in

derselben Größenordnung wie die der löslichen. Mit abnehmendem Vernetzungsgrad des Polystyrolträgers nimmt die Beweglichkeit der POE-Seitenketten nochmals zu.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Kupplung des BOC-Gly-ONP-Aktivesters mit einem spacergebundenen, immobilisierten Glycin liegt um eine Größenordnung höher als die vergleichbare Reaktion am löslichen Polymer oder der niedermolekularen Aminosäure. Bei kurzen Spacern oder bei einem schwächer vernetzten Polystyrolträger wird eine nicht lineare Kinetik beobachtet, was auf das Vorhandensein von Zentren verschiedener Reaktivität hinweist.

Die Anwendung von Spacerpolymere als Katalysatorträger wird am Beispiel der Hydrierung von Pentin-2 mit Palladium-di-Nitril-Komplexen untersucht. Es werden der niedermolekulare di-Benzonitril-Palladiumdichlorid-Komplex, der am löslichen POE gebundene, der direkt am festen Träger und am Spacerpolymer gebundene Palladium-di-Nitril-Komplex miteinander verglichen. Zur Komplexierung von Palladiumdichlorid an POE wird 1,ω-di-Amino-POE mit p-Cyanobenzylchlorid in ein Nitrilpolymer übergeführt. Analog dazu wird das Spacerpolymer derivatisiert.

Die Hydriergeschwindigkeit des immobilisierten und des an das lösliche Polymer gebundenen Palladium-Komplexes sind höher als die des spacergebundenen und niedermolekularen Komplexes, verlangsamen sich jedoch im Gegensatz zu den letzteren bei 60 bis 80 % Umsatz beträchtlich. Pentin-2 wird zunächst zu cis-Penten-2 hydriert, dann zum Teil zu trans-Penten-2 isomerisiert. Penten-2 wird schließlich zum Pentan reduziert. Eine ausgeprägte Selektivität der untersuchten Palladium-Komplexe für eines der Hydrierprodukte ist am Ende der Reaktion nicht festzustellen. Allen gemeinsam jedoch ist die primär bevorzugte Bildung von cis-Penten-2.

E. LITERATURVERZEICHNIS

1) P. Heimbach, GDCh-Fortbildungskurs 15/78, Essen 1978
2) A. McKillop, D.W. Young, Synthesis, 1979, 401, 481
3) R.B. Merrifield, J.Am.Chem.Soc., 85, 2149 (1963)
4) F. Helfferisch, Ion Exchange, McGraw-Hill, NY, 1962
5) A. Patchornik, M.A. Kraus, Polym.Sci.Techn.Supp., 1, 469 (1976)
6) C.C. Leznoff, J.Y. Wong, Can.J.Chem., 51, 2453, 3756, (1973)
7) C.C. Leznoff, Acc.Chem.Res., 11, 327, (1978)
8) C.U. Pittman Jr., Polym.News, 4, 5, (1977)
9) N.M. Weinshenker, G.A. Crosby, Ann.Rep.Med.Chem., 11. 281, (1976)
10) C.G. Overberger, K.N. Sannes, Angew.Chem., 86, 139 (1974)
11) N.K. Mathur, R.E. Williams, J.Macromol.Sci.-Rev.Macromol. Chem., C 15, 117 (1976)
12) G.R. Stark, Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports, Academic Press, 1971
13) R.H. Grubbs, Chem.Techn., 512, 1977
14) R.H. Grubbs, L.C. Kroll, J.Am.Chem.Soc., 93, 3062 (1971)
15) C.U. Pittman Jr., L.R. Smith, J.Am.Chem.Soc., 97, 1749 (1975)
16) C.U. Pittman Jr., L.R. Smith, R.M. Hanes, J.Am.Chem.Soc., 97, 742 (1975)
17) S.L. Regen, J.Am.Chem.Soc., 97, 5956 (1975)
18) S.L. Regen, Angew.Chem., 91, 464 (1979)
19) Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Dawans, Prog.Polym.Sci., 5, 95 (1977)
20) M.S. Scurrell, Catalysis, 2, 215 (1978)
21) R.H. Grubbs, L.C. Kroll, E.M. Sweet, J.Macromol.Chem., A7, 1047 (1973)
22) R.H. Grubbs, W.D. Bonds, C.H. Brubaker, E.S. Chandraskaran, C. Gibbons, L.C. Kroll, J.Am.Chem.Soc., 97, 2128 (1975)

23) E. Bayer, V. Schurig, D.O.S. 2 326 489 (1974)
24) E. Bayer, V. Schurig, Angew.Chem., 87, 484 (1975)
25) J. Meyer-Tischler, Dissertation, Tübingen (1977)
26) A. Gaede, Dissertation, Tübingen (1979)
27) M. Kutubuddin, Dissertation in Vorbereitung
28) R. Hengel, Dissertation, Tübingen (1979)
29) A. Patchornik, M.A. Kraus, J.Am.Chem.Soc., 92, 7587 (1970)
30) M. Mutter, H. Hagenmaier, E. Bayer, Angew.Chem., 83, 883, (1971)
31) M. Mutter, Dissertation, Tübingen (1972)
32) M.A. Tilak, C.S. Hollinden, THL 1968, 1297
33) E. Bayer, E. Breitmaier, G. Jung, W. Parr, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem., 352, 759 (1971)
34) J.T. Sparrow, J.Org.Chem., 41, 1350 (1976)
35) M.S. Chiles, P.C. Reeves, THL 1979, 3367
36) H. Molinari, F. Montanari, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1977, 639
37) J.M. Brown, J.A. Jenkins, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1976, 458
38) S.L. Regen, L. Dulak, J.Am.Chem.Soc., 99, 623 (1977)
39) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, J.Org.Chem., 44, 1099 (1979)
40) A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik, J.Am.Chem.Soc., 101, 4249 (1979)
41) H. Sinn, W. Kaminsky, Adv.Organomet.Chem., 18, 99 (1980)
42) W. Doll, Diplomarbeit, Tübingen (1978)
43) G. Natta, L. Porri, S. Valenti, Makromol.Chem., 67, 225 (1963)
44) E. Cesarotti, H.B. Kagan, J.Organomet.Chem., 162, 297 (1978)
45) A. Dormond, J. Tirouflet, F. le Moigne, J.Organomet. Chem., 101, 71 (1975)
46) T. Higasimura, Y. Hirokawa, J.Polym.Sci., 15, 1137 (1977)
47) R.D. Gorsich, J.Am.Chem.Soc., 82, 4211 (1960)

48) E. Pretsch, P.D. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer-Verlag Heidelberg (1976)
49) ^{13}C-Data-Bank Vol. 1, Bruker Physik, 1976
50) H.P. Fritz, Adv.Organomet.Chem., 1, 278 (1964)
51) P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding, R.C. Srivastava, J.Chem.Soc., 1969 (A), 2106
52) E. Maslowsky, K. Nakamoto, Appl.Spectry., 25, 187 (1971)
53) M. Tsutsui, E. Hudman, Chem.Lett., 1972, 777
54) M. Tsutsui, E. Hudman, D. Birkelbach, 5th Intern.Conf. Organomet.Chem., Moscow 1971
55) O.S. Roshchupkina, V.A. Dubovitskii, Y.G. Borod'ko, J.Struct.Chem., (USSR), 12, 928 (1971)
56) H.P. Fritz, R. Schneider, Chem.Ber., 93, 1171 (1960)
57) V. Gutmann, H. Nowotny, Monatsh.Chem., 89, 331 (1958)
58) D. Braun, H. Chedron, W. Kern, Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, 2. Aufl., Hüthig Verlag, Heidelberg 1971
59) M. Rätzsch, M. Arnold, Hochpolymere und ihre Herstellung, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1973
60) G. Natta, Angew.Chem., 68, 393 (1956)
61) F.A. Bovey, G.V.D. Tiers, J.Polym.Sci., 44, 173 (1960)
62) H.G. Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag, Basel Heidelberg, 3. Aufl., 1975, S. 75 ff.
63) E. Klesper, G. Sielaff in D.O. Hummel "Polymer Spectroscopy", Verlag Chemie, Weinheim 1974
64) J. Schaefer, Macromol.Chem., 4, 105 (1971)
65) H. Weslau, Makromol.Chem., 20, 111 (1956)
66) Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe I, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 635
67) H. Fujita, S. Yanagida, M. Okahara, Anal.Chem., 52, 869 (1980)
68) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, Bull.Chem.Soc. Jap., 50, 1386 (1977)

69) P.E. Stott, J.S. Bradshaw, W.W. Parish, J.Am.Chem.Soc., 102, 4810 (1980)
70) H. Lehmkuhl, F. Rabet, K. Hauschild, Synthesis, 1977, 184
71) T. Wieland, C. Birr, F. Flor, Justus Liebigs Ann.Chem., 727, 130 (1969)
72) R.L. Void, J.S. Waugh, M.P. Klein, D.E. Phelps, J.Chem. Phys. 48, 3831 (1968)
73) E. Breitmaier, K.-H. Spohn, S. Berger, Angew.Chem., 87, 152 (1975)
74) R.J. Abraham, P. Loftus, Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy, Heyden, London, Philadelphia, Rheine, 1979, S. 115 ff.
75) M.L. Martin, G.J. Martin, J.-J. Delpuech, Practical NMR Spectroscopy, Heyden, London, Philadelphia, Rheine, 1980, 244 ff.
76) E. Breitmaier, G. Bauer, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1977
77) S. Berger, F.R. Kreissl, J.D. Roberts, J.Am.Chem.Soc., 96, 4348 (1974)
78) K.F. Kuhlmann, D.M. Grant, R.K. Harris, J.Chem.Phys., 52, 3439 (1970)
79) E. Breitmaier, W. Voelter, ^{13}C-NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 110 ff.
80) G.C. Levy, Acc.Chem.Res., 6, 161 (1973)
81) D.W. McCall, D.C. Douglass, E.W. Anderson, J.Polym.Sci., 59, 301 (1962)
82) J.J. Maher, M.E. Furey, L.J. Greenberg, THL, 1971, 27
83) R.H. Andreatta, H. Ring, Helv.Chim.Acta, 56, 1205 (1973)
84) R. Eberle, Dissertation, Tübingen 1979
85) J. Polster, Dissertation, Tübingen 1974
86) E. Bayer, M. Mutter, J. Polster, R. Uhmann, Peptides 1974, 129, North-Holland Publ.Comp., Amsterdam 1975
87) E. Bayer, M. Mutter, R. Uhmann, J. Polster, M. Mauser, J.Am.Chem.Soc., 96, 7333 (1974)
88) W. Schoknecht, Dissertation, Tübingen 1979

89) H. Mauser, Z.Naturforschg., 23b, 1021 (1968)
90) H. Lachmann, H. Mauser, F. Schneider, H. Wenck, Z.Naturforschg., 26b, 629 (1971)
91) H.J. Niemann, H. Mauser, Z.Phys.Chem. neue Folge 82 295, (1972)
92) H. Mauser, G. Gauglitz, H. Niemann, Z.Phys.Chem., neue Folge, 82, 309 (1972)
93) V. Gut, J. Rudinger, Peptides 1968, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1968, S. 185
94) E. Bayer, H. Eckstein, K. Hägele, W.A. König, W. Brüning, H. Hagenmaier, J.Am.Chem.Soc., 92, 1735 (1970)
95) E. Bayer in B. Weinstein: Chemistry and Biochemistry, Dekker, New York 1970
96) H. Eckstein, Dissertation, Tübingen 1970
97) J. Kwiatek in "Transition Metals in Homogeneous Catalysis", Edit., G.N. Schrauzer, M. Dekker, Inc. NY, (1971)
98) M.S. Kharasch, R.C. Seyler, F.R. Mayo, J.Am.Chem.Soc., 60, 882 (1938)
99) M. Mutter, THL 1978, 2839
100) W. Schumann, persönliche Mitteilung
101) T. Kusama, H. Hayatsu, Chem.Pharm.Bull., 18, 319 (1970)
102) D.W. Meek, P.E. Nicpon, V.I. Meek, J.Am.Chem.Soc., 92, 5351, (1970)
103) loc cit. 58) S. 220
104) G.V. Schulz, F.J. Blaschke, J.prakt.Chem., 158, 130 (1941)
105) R.L. Cleland, W.H. Stockmayer, J.Polym.Sci., 17, 473 (1955)
106) I.M. Armitage, H. Huber, D.H. Live, H. Pearson, J.D.Roberts, J.Magn.Res., 15, 142 (1974)
107) D.H. Spackman, W.H. Stein, S. Moore, Anal.Chem., 30, 1185 (1958)
108) R.D. Gorsich, J.Am.Chem.Soc., 80, 4744 (1958)
109) L. Carpino, J.Am.Chem.Soc., 81, 955 (1959)
110) E. Schnabel, Justus Liebigs Ann.Chem., 702, 188 (1967)

111) C. Barkenbus, J.B. Holtzclaw, J.Am.Chem.Soc., 47, 2189 (1925)

112) Organikum, Hrsgg. von einem Autorenkollektiv, 11. Aufl., S. 701 ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972

113) C.J. Pedersen, J.Am.Chem.Soc., 89, 7017 (1967)

LEBENSLAUF

Werner Doll

27.9.1949	geboren in Stuttgart Eltern: Manfred Doll, Dipl.-Ing., Akad.Oberrat Anne Doll
1956 - 1960	Grundschule in Stuttgart-Sillenbuch
1960 - 1969	Wilhelms-Gymnasium Stuttgart
Juni 1969	Ablegung der Reifeprüfung
1970	Studium der Chemie an der Universität Stuttgart
1970 - 1972	Ableistung der Wehrpflicht
1972 - 1978	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
1974	Vordiplom
Sept. 1977	Mündliche Hauptdiplomprüfung
Nov. 1977 - Mai 1978	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Ernst Bayer: "Untersuchungen über das Polymerisationsverhalten polymergebundener Titankatalysatoren"
Mai 1978	Diplom
Sept. 1978 - Jan. 1981	Experimenteller Teil der Dissertation: "Darstellung, Eigenschaften von Spacerpolymeren und Verwendung als Träger für Katalysatoren. Homogene Katalyse mit Titan-IV-Verbindungen" am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer
Seit Nov. 1979	Assistententätigkeit im Organischen Hauptpraktikum für Diplom-Chemiker

Im März 1974 heiratete ich Ursula, geb. Kaißer, im April 1981 wurde unser Sohn Patrick geboren.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

E. Allenstein, E. Bayer, W. Braun, H. Bredereck, E. Breitmaier,
E. Fluck, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann,
G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, H. Krebs, D. Krug, H. Krüger,
U. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, E. Müller,
H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang,
E. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F.F. Seelig,
H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, G. Tölg, W. Voelter, A. Vogel,
W. Zeil.